Isotypiebeziehungen einiger TUTTONscher Salze und ihrer Dehydratphasen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Walter Franke
aus Forst/Lausitz

1963

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

Isotypiebeziehungen einiger TUTTONscher Salze und ihrer Dehydratphasen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von
Walter Franke
aus Forst/Lausitz

1. Referent: Priv.Doz. Dr. K. Kohler
2. Referent: Professor Dr. K. R. Mehnert

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 1963
Tag der Promotion: 18. Dez. 1963

Inhaltsverzeichnis

Problemstellung 3
Theoretische Grundlagen 4
Untersuchungsmethoden 6

Experimenteller Teil:
Ammonium-Doppelsulfate 9
Kalium-Doppelsulfate 18
Bestimmung der inkongruenten Schmelzpunkte 26
Anhydrate mit Langbeinit-Struktur 28
Isotypiebeziehungen 38
Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Struktur 40

Zusammenfassung 43
Literaturverzeichnis 46

Anhang
Ergebnisse der Dampfdruckmessungen:
Ammonium-Doppelsulfate 48
Kalium-Doppelsulfate 51
Tabellen der d-Werte:
Ammonium-Doppelsulfate 56
Kalium-Doppelsulfate 74

Lebenslauf 87

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548012_0088

Problemstellung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen einer Reihe von Untersuchungen über den thermischen Abbau von Salzhydraten. (KOHLER 1959 und 1960). In der Diplomarbeit "Der thermische Abbau von Mohrschem Salz, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_26H_2O$" (KOHLER und FRANKE 1961), wurde als neue Dehydratphase dieser Verbindung das Tetrahydrat gefunden und das Auftreten einer röntgenamorphen Phase beim Abbau nachgewiesen. Diese Ergebnisse ließen eine Ausdehnung der Untersuchungen auf sämtliche Ammonium -und Kaliumdoppelsulfate vom Typ der Tuttonschen Salze ratsam erscheinen.

Die Tuttonschen Salze, nach dem bekanntesten Vertreter zuweilen auch Schönite genannt, haben die allgemeine Formel:

$$Me^{I}_2\ Me^{II}\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O,\ \text{monoklin-prismatisch}$$

mit: $Me^{I} = NH_4, K, Rb, Cs, Tl$
$Me^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd.$

Außerdem kann SO_4 ganz oder zur Hälfte durch SeO_4 ersetzt werden. Bekannt sind bisher 74 Vertreter, die Tuttonschen Salze sind damit nächst den Alaunen die umfangreichste Reihe von isomorphen Verbindungen. Tutton untersuchte von 1893 bis 1923 sämtliche Verbindungen kristallographisch und bestimmte die Achsenverhältnisse und Achsenwinkel. Alle röntgenographischen Untersuchungen bestätigen die Tuttonschen Daten und führten zur Raumgruppe C^5_{2h}-P $2_1/a$. Untersucht wurden die folgenden 14 Verbindungen:

$(NH_4)_2\ Mg\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$	$K_2\ Mg\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$
$(NH_4)_2\ Mn\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$	$K_2\ Fe\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$
$(NH_4)_2\ Fe\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$	$K_2\ Co\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$
$(NH_4)_2\ Co\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$	$K_2\ Ni\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$
$(NH_4)_2\ Ni\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$	$K_2\ Cu\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$
$(NH_4)_2\ Cu\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$	$K_2\ Zn\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$
$(NH_4)_2\ Zn\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$	

Außerdem wurde Leonit $K_2Mn(SO_4)_2\ 4\ H_2O$ untersucht, da das entsprechende Hexahydrat nicht existiert.

Ziel der Untersuchungen war die Festlegung der Zustandsdiagramme der Verbindungen, d.h. die Bestimmung der Stabilitätsgrenzen der Hexahydrate und ihrer Dehydratphasen im p-T-Diagramm. Außerdem sollte ermittelt werden, ob und inwieweit die Dehydratphasen analog zu den Hexahydraten isotyp sind. Soweit möglich sollten Aussagen über die Struktur der Dehydratphasen gemacht werden und nach Zusammenhängen zwischen Struktur und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Hexahydrate gesucht werden.

Theoretische Grundlagen

Die Tuttonschen Salze sind typische Kristallhydrate, d.h. das H_2O liegt in stöchiometrisch definierter Menge auf lokalisierbaren Gitterplätzen in Form von Koordinationspolyedern vor. Der Zerfall in gasförmiges H_2O und ein niederes Hydrat ist eine chemische Reaktion, auf die die Gesetze der physikalischen Chemie anwendbar sind. Für die vorliegende Untersuchung sind wichtig das Massenwirkungsgesetz und die daraus abgeleiteten Gesetze, sowie das Gibbs'sche Phasengesetz.
Für das fest/gasförmige System

$$Me_2^I\,Me^{II}\,(SO_4)_2\,xH_2O \rightleftharpoons Me_2^I\,Me^{II}(SO_4)_2\,(x-n)H_2O + nH_2O_{gasf.}$$

(x und n ganze Zahlen)
gilt für den Gasraum, d.h. für die einzige homogene Phase, das Massenwirkungsgesetz in der folgenden Form:

$$\frac{\left[p_{H_2O}\right]^n \left[p_{Me_2^I\,Me^{II}\,(SO_4)_2\,(x-n)H_2O}\right]}{\left[p_{Me_2^I\,Me^{II}\,(SO_4)_2\,x\,H_2O}\right]} = K_p$$

Da der Dampfdruck der festen Phasen bei konstanter Temperatur sehr klein, aber konstant ist, kann er in die Massenwirkungskonstante K_p einbezogen werden. Für den oben angeführten Fall gilt im Gleichgewicht dann die Beziehung:

$$p_{H_2O}^n = K_p'$$

Für die Temperaturabhängigkeit von K_p, bzw. K'_p gilt die van't Hoffsche Reaktionsisobare:

$$\frac{d \ln Kp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$ (ΔH = Reaktionsenthalpie; bzw. Wärmetönung)

bzw. $$\frac{d \ln Kp}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}$$ bzw. $$d \lg p = \frac{-\Delta H}{2{,}303\ R}\ d\ (1/T)$$

Beim Auftragen von lg p (p = Gleichgewichtsdampfdruck) gegen 1/T ergeben sich also Geraden.

Die van't Hoffsche Reaktionsisobare entspricht in ihrer mathematischen Form und graphischen Darstellung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, die die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks reiner kondensierter Phasen wiedergibt. Bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks einer adsorptiv gebundenen, flüchtigen Phase gilt bei konstanter Belegungsdichte der adsorbierenden Oberfläche ein analoges Gesetz (Isostere), das sich lediglich durch den Wert für ΔH unterscheidet. Bei statischen Dampfdruckmessungen kann bei kleinem Volumen der Apparatur und relativ großer Menge an Untersuchungsmaterial der Fall konstanter Belegungsdichte der Oberfläche praktisch verwirklicht sein. Tatsächlich ergeben auch H_2O-haltige röntgenamorphe Produkte bei graphischer Darstellung (lg p = f(1/T)) Geraden. Bei den p-T-Messungen wurde daher streng darauf geachtet, daß stets nur die zu vermessenden Kristallhydrate in kristalliner Form vorlagen.

Vom Standpunkt des Phasengesetzes sind sämtliche untersuchten Verbindungen Zwei-Komponentensysteme.

$$P + F = Ko + 2$$

P = Zahl der Phasen
F = Zahl der Freiheitsgrade
Ko = Zahl der Verbindungen, minus Zahl der Bedingungsgleichungen = Zahl der Komponenten.

Bei Koexistenz dreier Phasen, d.h. zweier fester und der Gasphase, ist das System univariant. Bei Wahl der Temperatur ist also der Druck eindeutig bestimmt.

Die Gleichgewichtsverhältnisse sind durch das Diagramm definiert, das die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks darstellt. Die Flächen zwischen den Kurven stellen die Existenzgebiete je einer Phase dar. Im Schnittpunkt zweier Kurven sind also vier Phasen miteinander im Gleichgewicht (H_2O-Dampf, drei feste Phasen; bzw. H_2O-Dampf und zwei feste Phasen + gesättigte Lösung). Beim Schnitt einer Dampfdruckkurve mit der Kurve der gesättigten Lösung liegen neben der Lösung zwei verschiedene Bodenkörper vor, es handelt sich um einen inkongruenten Schmelzpunkt. Die Zahl der Freiheitsgrade des Systems ist Null, es liegt ein invarianter Punkt vor. Der Quadrupelpunkt eines Zweikomponentensystems entspricht formal dem Tripelpunkt eines Ein-Komponententensystems.

Untersuchungsmethoden

Die Dehydratphasen der untersuchten Kristallhydrate wurden durch isobaren Abbau der Vollhydrate, bzw. isobare Rehydratisierung der Anhydrate isoliert. Das hierfür verwendete Tensiometer (Abb. 1) erlaubt bei Einsatz eines zweiten Thermostaten zur Temperierung des Kühlwassers die freie Wahl des H_2O-Drucks und der Abbautemperatur. Außerdem können gleichzeitig fünf verschiedene Substanzen untersucht werden. Bei Abbautemperaturen oberhalb 90°C wurden anstelle des Thermostaten Muffelöfen mit Aluminiumeinsatz zur Heizung der Proben verwendet.

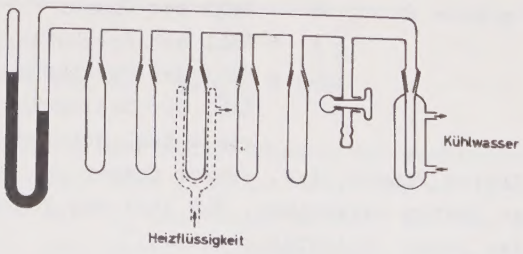


Abb 1

Die Dampfdrucke wurden mit einem normalen, verkürztem Hg-Manometer (Abb.2) gemessen. Dabei tauchte das gesamte Manometer samt Substanz in ein entsprechendes Wasserbad ein, das durch einen Thermostaten temperiert wurde. Die Ablesung erfolgte mittels Kathetometer. Zur Bestimmung der Schnittpunkte der Dampfdruckkurven wurden U-Rohr-Differenz-Manometer benutzt. (Abb.3). Die Temperierung und Ablesung wurde wie oben beschrieben vorgenommen. Dampfdruckdifferenzen konnten so direkt gemessen werden.

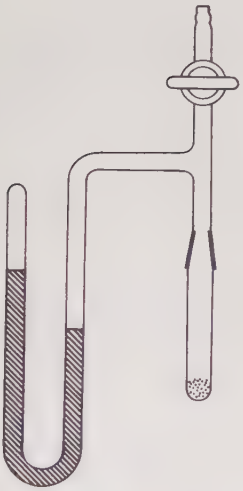


Abb. 2

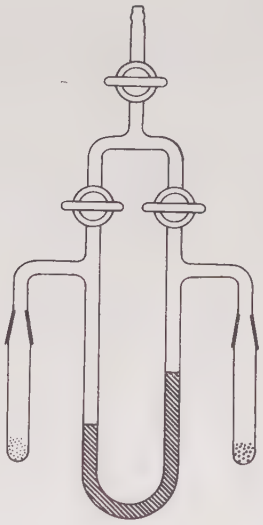


Abb. 3

Zur Bestimmung der inkongruenten Schmelzpunkte sind die üblichen Methoden der Schmelzpunktbestimmung ungeeignet. So erhielt z.B. SPANGENBERG (1949) bei der Bestimmung der inkongruenten Schmelzpunkte von Alaunen Schmelzintervalle bis zu

50°C bei der Benutzung von Schmelzpunktsröhrchen. Es muß besonders darauf geachtet werden, daß sich der dem Quadrupelpunkt zugehörige H_2O-Dampfdruck einstellen kann. Vorversuche ergaben, daß dies am besten durch Einbettung der zu untersuchenden Substanz in Epoxyharz erreicht werden kann. Der Schmelzpunkt des zwischen Objektträger und Deckglas eingebetteten Kristallpulvers wurde nach Aushärtung des Harzes am Heiztischmikroskop bestimmt.

Die durch Abbau oder Rehydratisierung gewonnenen Dehydratphasen wurden am Zählrohr-Diffraktometer röntgenographisch untersucht.

Experimenteller Teil

Die untersuchten Doppelsalze wurden aus der Lösung der analysenreinen Komponenten durch Umkristallisation erhalten. Die Reinheit und stöchiometrische Zusammensetzung wurde chemisch-analytisch und mikroskopisch geprüft.

Die für den isobaren Abbau, bzw. Rehydratisierung, die Dampfdruckmessung und die Schmelzpunktbestimmungen verwendeten Apparaturen wurden bereits beschrieben.

Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen, sowie die Angaben anderer Autoren werden im Folgenden wiedergegeben. Es werden zuerst die Ammonium- dann dieKalium-Doppelsulfate beschrieben. Innerhalb beider Reihen sind die Verbindungen in der Abfolge des Periodischen Systems, bezogen auf das zweiwertige Metall, geordnet. Im Anschluß an die Besprechung der einzelnen Hexahydrate werden die Ergebnisse der Schmelzpunktbestimmung, die Untersuchung der Anhydrate und die Isotypiebeziehungen erläutert; außerdem wird auf eine Korrelation zwischen Struktur und Dampfdruck der Hexahydrate verwiesen.

Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen, sowie die d-Wert-Tabellen der untersuchten Substanzen und ihrer Dehydratphasen sind im Anhang zusammengefaßt.

$(NH_4)_2\ Mg\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$ Boussingaultit

Monoklin-prismatisch, Raumgruppe C_{2h}^5 - P 2_1 /a ; Z = 2

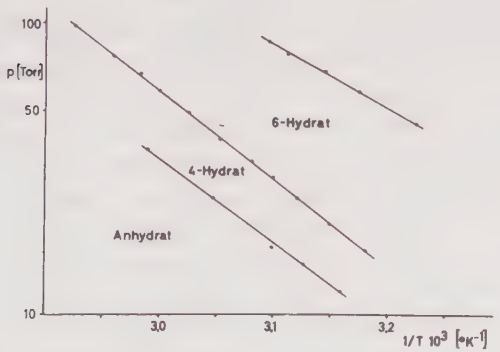
a_o = 9,324 Å ; b_o = 12,597 Å ; c_o = 6,211 Å ; ß = 107,14°

Die durch HOFMANN (1932) bestimmte Struktur wurde 1962 durch MARGULIS und TEMPLETON durch die genaue Bestimmung der Koordinaten der O-Atome wesentlich verbessert.

CAVEN und FERGUSON (1924) bestimmten die Dampfdruckkurve des Hexahydrats gegenüber dem Tetrahydrat, ohne das Tetrahydrat zu isolieren. DUCHEMIN (1935) schloß aus thermogravimetrischen Messungen auf die Existenz eines Monohydrats, während SCHIFFERS (1938) überhaupt keine niederen Hydratstufen beim Abbau erhielt. KLOSE (1957) fand als wasserfreies Abbauprodukt den Ammonium-Mg-Langbeinit. Nach BENRATH und THIEMANN (1932) ist das Hexahydrat bis 100°C kongruent löslich.

Eigene Versuche ergaben beim isobaren Abbau bei 50 Torr zwischen 80° und 85°C das Tetrahydrat. Bei höheren Abbautemperaturen wurden röntgenamorphe Produkte erhalten, oberhalb 130°C bildete sich ein Gemisch von $(NH_4)_2\ Mg_2\ (SO_4)_3$ mit $(NH_4)_2SO_4$.

$(NH_4)_2\ Mg_2\ (SO_4)_3$, der Ammonium-Mg-Langbeinit ist kubisch, die Gitterkonstante wurde zu 9,99$_0$ Å bestimmt.



System $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 - H_2O$

Abb. 4

Durch Rehydratisierung der röntgenamorphen Abbauprodukte konnte sowohl das Tetrahydrat bei 60°C und 50 Torr, als auch das Hexahydrat bei 25°C und 20 Torr erhalten werden.
Die Dampfdruckdaten des Hexahydrats stimmen mit den Ergebnissen von CAVEN und FERGUSON überein. Das Hexahydrat schmilzt bei 130°C, aus dem p-T-Diagramm läßt sich ein Schmelzpunkt bei 134°C extrapolieren.

$(NH_4)_2\ Mn\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$

Monoklin-prismatisch, Raumgruppe C_{2h}^5 - P 2_1 /a, Z = 2
a_o = 9,29 Å ; b_o = 12,66 Å ; c_o = 6,211 Å ; ß = 107,05°
(CIPRIANI 1958)

GARRIDO und MOLES (1934) schließen aus der Entwässerungsgeschwindigkeit auf die Existenz eines Tri- und eines Monohydrats. HÖLEMANN (1938) findet überhaupt keine niederen Hydratstufen, stellt aber fest, daß das wasserfreie Abbauprodukt den Ammonium-Mn-Langbeinit enthält, der auch aus Lösung oberhalb ca. 50°C kristallisiert.

Eigene Untersuchungen zeigen, daß sich beim isobaren Abbau bei 20 Torr zwischen 30° und 38°C das Tetrahydrat, zwischen 45° und 51°C das Dihydrat bildet. Beide Verbindungen sind isotyp mit den analogen Hydraten des Mg, Fe und Co. Oberhalb 60°C resultiert das Anhydrat, das aus $(NH_4)_2Mn_2(SO_4)_3$ und $(NH_4)_2SO_4$ im Molverhältnis 1:1 besteht. Eine röntgenamorphe Zwischenphase konnte nicht beobachtet werden. Dampfdruckmessungen zeigten, daß das Dihydrat den gleichen Dampfdruck aufweist wie das Tetrahydrat. Das Dihydrat dürfte daher eine metastabile Verbindung sein. Die Kurve des Tetrahydrats schneidet die des Hexahydrats bei 50,9°C und liegt unterhalb dieser Temperatur bei höheren Druckwerten als die des Hexahydrats. Das p-T-Diagramm ergibt einen Schnittpunkt der Hexahydratkurve mit der Kurve der gesättigten Lösung bei 58°C. Dieser Wert wurde durch Messung des Differenzdampfdrucks Hexahydrat gegen gesättigte Lösung bestätigt und stimmt überein mit dem mikroskopisch beobachteten inkongruenten

Schmelzpunkt bei 59°C. Beim Schmelzen bildet sich neben der isotropen Schmelze eine neue, optisch anisotrope Phase mit höherer Doppelbrechung.

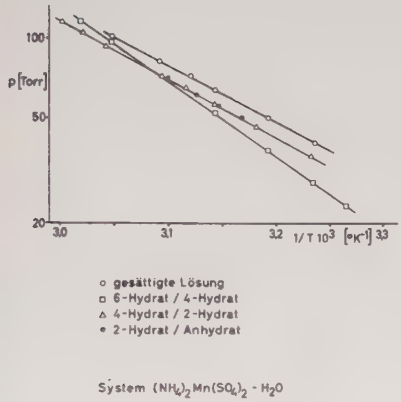


Abb. 5a

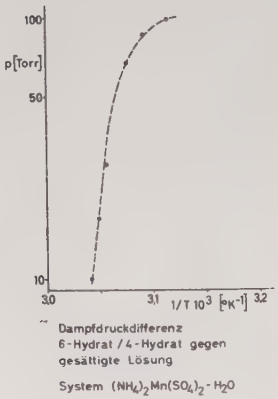


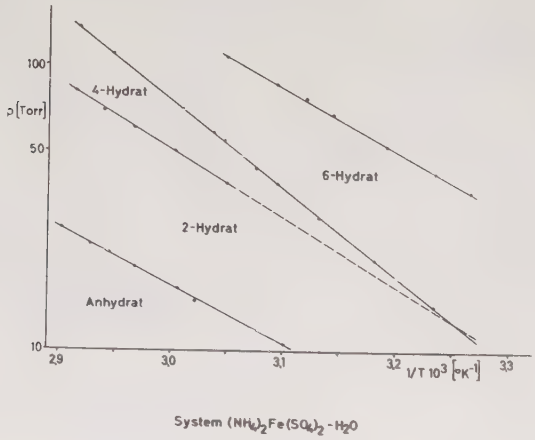
Abb. 5b

$(NH_4)_2$ Fe $(SO_4)_2$ 6 H_2O Mohrsches Salz.

Monoklin-prismatisch, Raumgruppe C_{2h}^5 - P 2_1 /a, Z = 2
a_o = 9,28 Å ; b_o = 12,57 Å ; c_o = 6,22 Å ; ß = 106°50'.
(HOFMANN 1932).

Ergänzend zu bereits veröffentlichten Arbeiten (KOHLER und FRANKE 1961) wurde das p-T-Diagramm durch die Bestimmung des Dampfdrucks des Dihydrats vervollständigt. Außerdem wurde nachgewiesen, daß das Anhydrat aus einem Gemisch von $(NH_4)_2$ Fe_2 $(SO_4)_3$ (kubisch; a_o = 10,09 Å) mit teilweise zersetztem $(NH_4)_2SO_4$ besteht. Das Dihydrat konnte durch Dehydratisierung bei 40°C und 50 Torr, das Tetrahydrat bei 30°C und 20 Torr erhalten werden. Aus dem p-T-Diagramm

ergibt sich ein inkongruenter Schmelzpunkt von 92°C, direkte mikroskopische Beobachtung zeigte einen Wert von 91°C. Demnach dürfte oberhalb dieser Temperatur das Hexahydrat nicht mehr beständig sein. Die röntgenographische Untersuchung des Bodenkörpers einer bei 110°C eingedampften Lösung zeigte neben den Interferenzen von $FeSO_4$ H_2O die Linien des Dihydrats.



System $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 - H_2O$

Abb. 6

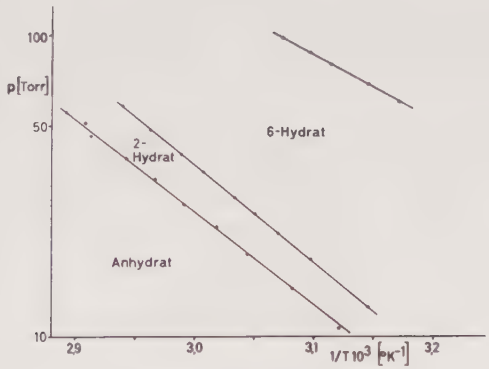
$(NH_4)_2$ Co $(SO_4)_2$ 6 H_2O

Monoklin-prismatisch, Raumgruppe C_{2h}^5 - P 2_1 /a, Z = 2
a_o = 9,23 Å ; b_o = 12,49 Å ; c_o = 6,23 Å ; ß = 106°56'.
(HALLER und MEHL 1931)

Die Verbindung ist zwischen 0° und 100°C kongruent löslich. (BENRATH 1932). CAVEN und FERGUSON (1924) bestimmten die Dampfdruckkurve des Hexahydrats. Die gleichen Autoren, sowie RAE (1916) beschrieben bereits, daß beim Abbau des aus Lösung gewonnenen Hexahydrats primär keine niedere Hydratstufe erhalten wird. Die Substanz ist vielmehr bis 95°C beständig und bildet bei weiterer Temperatursteigerung sofort das violette Anhydrat. Nur das aus dem Anhydrat durch Rehydratisierung gewonnene Hexahydrat ergibt beim isobaren Abbau ein Dihydrat. SCHIFFERS und HÜLSMANN (1933) fanden im Rahmen

ihrer Untersuchungen überhaupt keine Dehydratstufen und schlossen, daß das Anhydrat die Formel $(NH_4)_2\ Co\ (SO_4)_2$ hat.

Die eigenen Messungen bestätigen die Ergebnisse von CAVEN und FERGUSON. Beim isobaren Abbau (20 Torr) des durch Rehydratisierung erhaltenen Hexahydrats resultierte bei 80° bis 90°C das Dihydrat. Bei höheren Temperaturen wurde eine röntgenamorphe Phase mit einem Wassergehalt von 0,9 bis 0,1 Mol H_2O erhalten. Oberhalb 160°C bildet sich das Anhydrat, das aus einem äquimolaren Gemisch von $(NH_4)_2Co_2(SO_4)_3$ und $(NH_4)_2SO_4$ besteht. Die Gitterkonstante des Ammonium-Co-Langbeinits wurde zu 9,95$_0$ Å bestimmt. Die gleiche Verbindung konnte auch aus $CoSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ im Molverhältnis 2 : 1 durch Tempern bei 250°C im Bombenrohr erhalten werden. Bereits 1892 erhielten LEPIERRE und LACHAUD aus einer analogen Schmelze eine in Oktaedern kristallisierende Verbindung, der sie jedoch die Zusammensetzung $(NH_4)_4Co_3(SO_4)_5$ zuschrieben.



System $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 - H_2O$

Abb. 7

Durch Rehydratisierung konnte neben dem Hexa- und Dihydrat auch ein Tetrahydrat bei 48°C und 15 Torr erhalten werden, das mit den entsprechenden Hydraten des Mg, Mn und Fe isotyp ist. Diese Hydratstufe wurde nie beim Abbau erhalten,

bei Dampfdruckmessungen zeigte sich, daß sie den gleichen Dampfdruck wie das Hexahydrat aufweist. Es muß deshalb angenommen werden, daß das Tetrahydrat metastabil ist.

Die p-T-Kurven der gesättigten Lösung und des Hexahydrats schneiden sich bei 139°C. Mikroskopisch wurde der Schmelzpunkt zu 141°C bestimmt.

$(NH_4)_2\ Ni\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$

Monoklin-prismatisch, Raumgruppe C_{2h}^5 - P $2_1/a$, Z = 2

a_o = 8,98 Å ; b_o = 12,22 Å ; c_o = 6,10 Å ; ß = 107°4'.
(MUKHERJEE 1931).

Nach BENRATH (1932) ist das Salz bis 100°C kongruent löslich. CAVEN und FERGUSON bestimmten den Dampfdruck des Hexahydrats und nahmen an, daß sich bei der Entwässerung primär das Dihydrat bildet. BENRATH (1937) fand ebenso wie SCHIFFERS und HÖLEMANN (1938) kein Dihydrat.

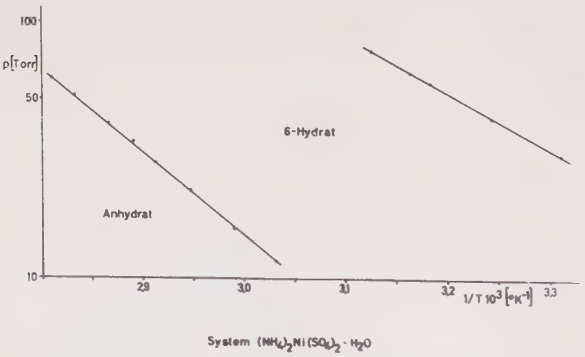


Abb. 8

Eigene Untersuchungen bestätigen die p-T-Messungen von CAVEN und FERGUSON. Die Produkte des isobaren Abbaus bei 20 Torr zeigen bis 110°C nur die Interferenzen des Hexahydrats, zwischen 110° und 200°C liegt eine röntgenamorphe Phase mit schwankendem H_2O-Gehalt (H_2O < 1 Mol). Oberhalb

200°C bildet sich ein äquimolares Gemisch von Ammonium-Ni-Langbeinit $(NH_4)_2Ni_2(SO_4)_3$ und $(NH_4)_2SO_4$. Das Ammoniumsulfat ist bereits stark zersetzt. Die Gitterkonstante des Ammonium-Ni-Langbeinits beträgt 9,91$_4$ Å. Der inkongruente Schmelzpunkt wurde mikroskopisch zu 154°C bestimmt. Die Extrapolation der p-T-Messungen ergibt einen Wert von 214°C. Aus der großen Differenz der beiden Werte kann geschlossen werden, daß die Löslichkeit des Hexahydrats oberhalb 100°C sehr stark ansteigt. Dies muß zu einer Erniedrigung der Verdampfungsenthalpie der gesättigten Lösung führen. In der graphischen Darstellung lg p = f (1/T) ergibt dies eine "Durchbiegung" der Geraden zur 1/T-Achse hin und damit einen Schnittpunkt bei einer niedrigeren Temperatur.

$(NH_4)_2$ Cu $(SO_4)_2$ 6 H_2O

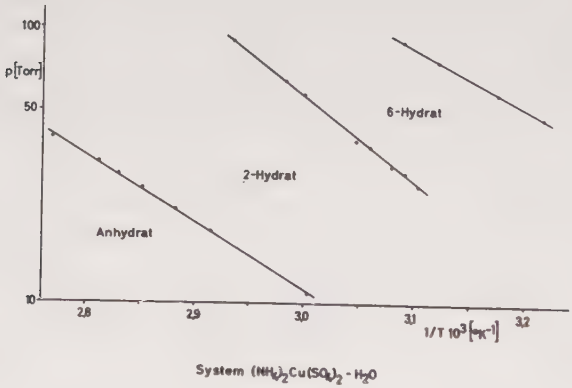
Monoklin-prismatisch, Raumgruppe C_{2h}^5 - $P2_1/a$, Z = 2

a_o = 9,206 Å ; b_o = 12,38 Å ; c_o = 6,299 Å ; β = 106,12°
(de WOLFF 1961; ASTM 11-660).

CAVEN und FERGUSON bestimmten 1922 die Dampfdruckkurven des Hexahydrats.

Der isobare Abbau bei 20 Torr lieferte zwischen 50° und 90°C das Dihydrat, bei höheren Temperaturen bildeten sich Gemische von Dihydrat und Anhydrat. Ab 130°C liegt reines Anhydrat vor, das sich zum Dihydrat (50°C/20 Torr) und auch zum Hexahydrat (25°C/18 Torr) rehydratisieren läßt.

Die Dampfdruckkurven des Hexa- und des Dihydrats wurden bestimmt, die Werte für das Hexahydrat stimmen mit den Angaben von CAVEN und FERGUSON überein. Der inkongruente Schmelzpunkt wurde zu 104°C gefunden. Aus den p-T-Messungen ergibt sich ein Wert von 130°C. Die Differenz zwischen beobachtetem und extrapoliertem Wert kann durch die gleichen Überlegungen erklärt werden, die schon bei der Ammonium-Ni-Verbindung erläutert wurden.



System $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 - H_2O$

Abb. 9

$(NH_4)_2\ Zn\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$

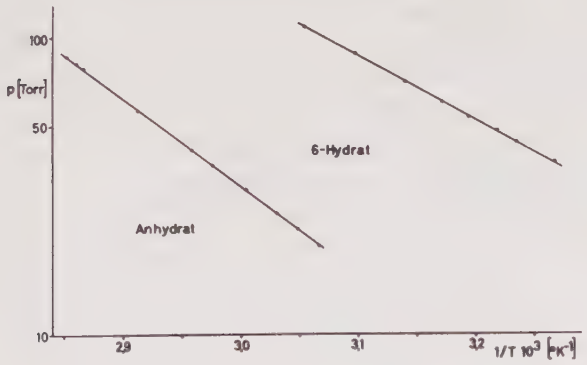
Monoklin-prismatisch, Raumgruppe C_{2h}^5 - P $2_1/a$, Z = 2
a_o = 9,205 Å ; b_o = 12,475 Å ; c_o = 6,225 Å ; ß = 106°52'.
(HOFMANN 1932).

Eine Verfeinerung der Strukturbestimmung durch MONTGOMERY und LINGAFELTER ist zur Zeit in Arbeit.

CAVEN und FERGUSON (1924) bestimmten die Dampfdruckurven des Hexahydrats und schlossen aus ihren Untersuchungen auf die Existenz eines Dihydrats. HÖLEMANN, BENRATH und SCHIFFERS (1938) finden keine Dehydratstufen und stellen fest, daß das Anhydrat keine Langbeinit-Struktur hat. Untersuchungen von BENRATH (1931) zeigen, daß die Verbindung bis 100°C kongruent löslich ist. TOLLERT (1939) folgert aus Löslichkeitsmessungen, daß bei 113°C die gesättigte Lösung die Zusammensetzung $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 + 6H_2O$ hat.

Die Ergebnisse eigener Dampfdruckmessungen weichen von den Angaben bei CAVEN und FERGUSON bei Temperaturen unter 60°C geringfügig ab. Beim isobaren Abbau treten zwischen 55° und 60°C Gemische von Hexahydrat und Anhydrat auf. Oberhalb 60°C bildet sich nur noch Anhydrat. Auch durch Rehydratisierung des Anhydrats ist lediglich das Hexahydrat zu erhalten. Wiederholte Dampfdruckmessungen an Bodenkörpern mit H_2O-Gehalten zwischen 6 und 0,5 Mol H_2O lieferten stets übereinstimmende Werte.

Der Schnittpunkt der p-T-Kurven für die gesättigte Lösung und das Hexahydrat liegt bei 173°C. Die mikroskopische Beobachtung zeigte bei ca. 118°C eine Umwandlung, die neue Phase schmolz bei 170°C.



System $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 - H_2O$

Abb. 10

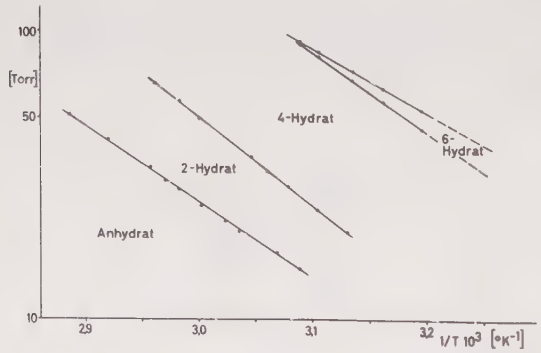
$K_2 Mg (SO_4)_2$ 6 H_2O Schönit.

Monoklin-prismatisch, Raumgruppe C_{2h}^5 - P 2_1 /a, Z = 2 a_o = 9,04 Å ; b_o = 12,24 Å ; c_o = 6,095 Å ; ß = 104°48'. (HOFMANN 1932).

Natürliche Vorkommen der Verbindung sind aus norddeutschen Salzlagerstätten bekannt.

Die Löslichkeitspolythermen des Systems K_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O wurden durch D'ANS (1915) und BENRATH und SICHELSCHMIDT (1931) bestimmt. Danach ist der Schönit von 0° bis 47,5°C inkongruent löslich. Leonit, $K_2Mg(SO_4)_2$ 4 H_2O kann zwischen 41° und 89°C aus Lösung erhalten werden, für Langbeinit, $K_2Mg_2(SO_4)_3$ wird als niedrigste Bildungstemperatur 66,5°C angegeben.

Die Struktur von Leonit wurde durch SCHNEIDER (1961) bestimmt: monoklin-prismatisch; Raumgruppe C 2 m ; Z = 4 ; a_o = 11,78 Å ; b_o = 9,53 Å ; c_o = 9,88 Å ; ß = 95,4°.



System $K_2Mg(SO_4)_2$ - H_2O

Abb. 11

Langbeinit wurde durch ZEEMANN und ZEEMANN (1957) untersucht: Kubisch ; Raumgruppe T^4 - P 2_1 3 ; a_o = 9,92$_0$ Å; Z = 4. Beide Verbindungen sind natürlich vorkommende Salzminerale. - CAVEN und FERGUSON (1924) bestimmten die Dampf-

druckkurve des Hexahydrats. DEMASSIEUX und FEDOROFF (1937) fanden beim Abbau des Hexahydrats als Dehydratstufe das Dihydrat.

Die eigenen Untersuchungen zeigen beim isobaren Abbau bei 20 Torr zwischen 60° und 65°C das Tetrahydrat, bis 100°C liegt das Dihydrat vor. Bei höheren Temperaturen ist eine röntgenamorphe Phase mit schwankendem H_2O-Gehalt erhältlich. Erst oberhalb 200°C liegt das wasserfreie Anhydrat vor, das aus einem äquimolaren Gemisch von Langbeinit und K_2SO_4 besteht. Das von KLOSE 1957 beschriebene einfache Anhydrat konnte nicht erhalten werden. Die röntgenamorphe Phase läßt sich bei 48°C und 15 Torr zum Dihydrat, bei 25°C und 18 Torr über das Tetrahydrat zum Hexahydrat rehydratisieren. Die Dampfdruckkurve des Hexahydrats wurde durch Messung der Dampfdruckdifferenz gegen die gesättigte Lösung bestimmt. Gegenüber den Daten von CAVEN und FERGUSON ergeben sich dabei geringe Abweichungen. Der Schnittpunkt mit der Kurve der gesättigten Lösung wurde bei 51,3°C gefunden.

$K_2 Mn (SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ Mangan-Leonit.

Monoklin-prismatisch, Raumgruppe C 2 m , Z = 4
a_o = 12,03 Å ; b_o = 9,61 Å ; c_o = 9,98 Å ; ß = 95,0°.
(SCHNEIDER 1961).

Die Verbindung kristallisiert aus wässriger Lösung; die von ANSPACH (1939) bestimmte Struktur wurde durch SCHNEIDER (1961) widerlegt und grundsätzlich neu bestimmt. Die Substanz ist isotyp mit Leonit $K_2 Mg (SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$. GARRIDO und MOLES (1934) behaupten aus wässriger Lösung ein Trihydrat erhalten zu haben, das bei der Entwässerung im trockenen Luftstrom nacheinander in ein Di-, Mono- und Hemihydrat zerfällt. Nach HÖLEMANN (1938) beträgt die höchste beobachtete Temperatur, bei der aus der Lösung noch das Tetrahydrat kristallisiert 40°C. Höhere Temperaturen liefern den entsprechenden Langbeinit $K_2Mn_2(SO_4)_3$, dessen Gitterkonstante (kubisch; Raumgruppe T^4 - P 2_1 3) von BELLANCA (1947) zu a_o = 10,014 Å bestimmt wurde.

Die Substanz wurde untersucht, da das entsprechende Hexahydrat nicht existiert. Es sollte geprüft werden, ob die Dehydratphasen isotyp mit analogen Abbauprodukten der Tuttonschen Salze sind. Auf Dampfdruckmessungen wurde daher verzichtet. - Der isobare Abbau bei 20 Torr ergab zwischen 65° und 85°C das Dihydrat, ab 110°C lag das Anhydrat vor, das aus einem Gemisch von K_2SO_4 und $K_2Mn_2(SO_4)_3$ besteht. Eine röntgenamorphe Phase wurde nicht beobachtet. Die Gitterkonstante des Mn-Langbeinits wurde im Widerspruch zu BELLANCA zu $a_o = 10{,}13_9$ Å bestimmt.

$K_2 Fe (SO_4)_2 6 H_2O$

Monoklin-prismatisch , 2/m
Achsenverhältnis a:b:c = 0,7377 : 1 : 0,5020 ; ß = 104°32'
$D_4^{20} = 2{,}177$ g cm^{-3} (TUTTON 1913).

Aus Achsenverhältnis und Dichte berechnete Gitterkonstanten:
$a_o = 9{,}05$ Å ; $b_o = 12{,}27$ Å ; $c_o = 6{,}16$ Å.

Die Löslichkeit des Hexahydrats, Tetrahydrats und Dihydrats wird durch KÜSTER und THIEL (1899) bestimmt. Sie finden folgende Übergangspunkte im Gleichgewicht mit wässriger Lösung:

Hexahydrat ⟷ Tetrahydrat 30°C
Tetrahydrat ⟷ Dihydrat 87°C
Hexahydrat(metastabil) ⟶ Dihydrat (metastabil) 54°C.

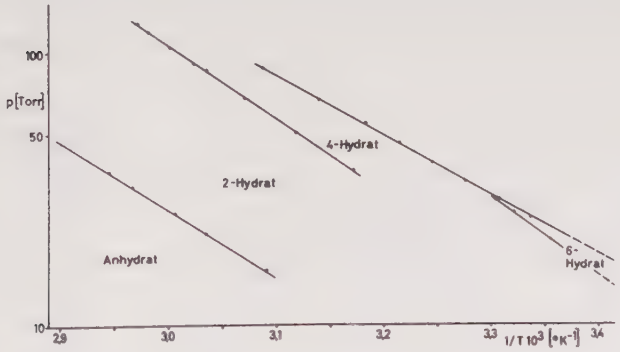
Nach WYROUBOFF (1891) soll das Dihydrat bei 50° bis 60°C aus wässriger Lösung kristallisieren und der triklin-pinakoidalen Kristallklasse angehören. Die Angaben von WYROUBOFF werden bereits von KÜSTER und THIEL als unwahrscheinlich bezeichnet.- CAVEN und FERGUSON (1924) bestimmen die Dampfdruckkurve des Hexahydrats.

Die eigenen Untersuchungen ergeben beim isobaren Abbau bei 20 Torr zwischen 35° und 60°C das Tetrahydrat, zwischen 60° und 90°C das Dihydrat. Bei höheren Temperaturen treten Gemische von Dihydrat und Anhydrat auf, ab 145°C liegt das reine Anhydrat vor. Röntgenamorphe Zwischenstufen können

nicht beobachtet werden. Tetra- und Dihydrat können auch aus wässriger Lösung im Rahmen der von KÜSTER und THIEL angegebenen Stabilitätsgrenzen erhalten werden. Durch schrittweise Rehydratisierung bei 25°C und 18 Torr gelingt es, das Anhydrat nacheinander in das Di-, Tetra- und Hexahydrat umzusetzen.

Aus den Dampfdruckmessungen ergibt sich, daß die Werte von CAVEN und FERGUSON praktisch mit der Kurve der gesättigten Lösung zusammenfallen. Eine Messung der Dampfdruckdifferenzen Hexahydrat/gesättigte Lösung gibt nur unterhalb 30°C geringe Unterschiede. Dies steht im Einklang mit den Löslichkeitsmessungen von KÜSTER und THIEL.

Aus dem p-T-Diagramm ergibt sich ein inkongruenter Schmelzpunkt von 87,5°C für das Tetrahydrat, die mikroskopische Untersuchung zeigt denSchmelzpunkt bei 90°C. (Wert nach KÜSTER und THIEL: 87°C). -
Das Hexahydrat schmilzt unter dem Heiztischmikroskop bei 53°C, die Übereinstimmung mit dem Wert von KÜSTER und THIEL für die Umwandlung Hexahydrat/Dihydrat (beide metastabil) ist auffällig.



System $K_2Fe(SO_4)_2 - H_2O$

Abb. 12

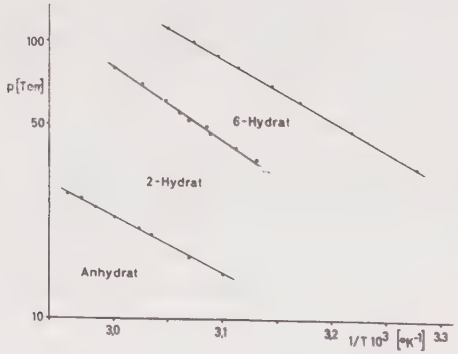
$K_2 Co (SO_4)_2 6 H_2O$

Monoklin-prismatisch, 2/m
Achsenverhältnis a:b:c = 0,7404 : 1 : 0,5037 ; ß = 104°55'
D_4^{20} = 2,219 g cm^{-3} (TUTTON 1893 und 1897).
Aus Achsenverhältnis und Dichte berechnete Gitterkonstanten:
a_o = 9,03 Å ; b_o = 12,20 Å ; c_o = 6,14 Å.

CAVEN und FERGUSON (1924) bestimmten den Dampfdruck des Hexahydrats, nach ihren Angaben liefert lediglich durch Rehydratisierung gewonnenes Hexahydrat das Dihydrat, die aus Lösung kristallisierte Verbindung ist bis 95°C beständig, um dann sofort in das Anhydrat überzugehen.

Nach Untersuchungen von BENRATH ist die Verbindung bis 78°C kongruent, bis 90°C inkongruent löslich, oberhalb dieser Temperatur ist als Bodenkörper wässriger Lösung nur noch K_2SO_4 und $CoSO_4 H_2O$ stabil.

Der isobare Abbau des durch Rehydratisierung gewonnenen Hexahydrats ergibt unterhalb 60°C Gemische von Hexa-und Dihydrat, zwischen 60° und 107°C reines Dihydrat. Bei höheren Temperaturen wird eine röntgenamorphe Phase, erst ab 150°C das Anhydrat erhalten. Die Rehydratisierung bei 48°C und 15 Torr liefert das Dihydrat, bei 25°C und 18 Torr das Hexahydrat.



System $K_2Co(SO_4)_2 - H_2O$

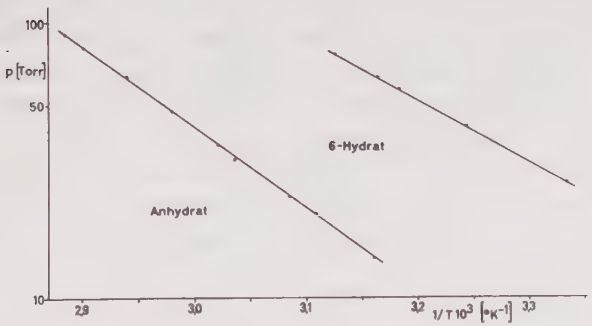
Abb. 13

Die Dampfdruckkurven von CAVEN und FERGUSON stehen in Übereinstimmung mit den eigenen Messungen. Aus dem p-T-Diagramm folgt ein inkongruenter Schmelzpunkt bei 110°C für das Hexahydrat. Die Beobachtung am Heiztischmikroskop zeigt den Schmelzpunkt bei 108°C.

$K_2 Ni (SO_4)_2 6 H_2O$

Monoklin-prismatisch, Raumgruppe C_{2h}^5 - P $2_1/a$; Z = 2
a_o = 8,991 Å ; b_o = 12,185 Å ; c_o = 6,130 Å ; ß = 104°59'
(WEIDENBORNER, TSU und GODYCKI 1961, bei der Aufstellung wurde gegenüber den genannten Autoren a und c vertauscht, um Übereinstimmung mit der durch HOFMANN gewählten Aufstellung für die Tuttonschen Salze zu erreichen).

Nach BENRATH (1932) ist das Salz bis 100°C kongruent löslich. CAVEN und FERGUSON bestimmten den Dampfdruck des Hexahydrats. DEMASSIEUX und FEDOROFF (1938) finden beim thermischen Abbau keine niederen Hydratstufen. KLOSE (1957) erhält bei 200°C das Anhydrat, $K_2Ni(SO_4)_2$, das bei 350°C in den Kalium-Ni-Langbeinit, $K_2Ni_2(SO_4)_3$ und K_2SO_4 zerfällt.



System $K_2Ni(SO_4)_2$ - H_2O

Abb. 14

Die eigenen Versuche zeigen beim isobaren Abbau erst ab 70°C H_2O-Abgabe, die Abbauprodukte weisen nur die Interferenzen des Hexahydrats auf. Zwischen 130° und 200°C liegt eine röntgenamorphe Phase mit schwankendem H_2O-Gehalt vor, bei höheren Temperaturen bildet sich in Übereinstimmung mit den Angaben von KLOSE (1957) das Anhydrat, $K_2Ni(SO_4)_2$. Rehydratisierung des Anhydrats liefert ausschließlich das Hexahydrat.

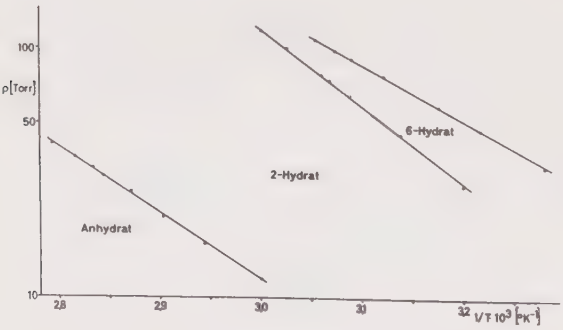
Die Dampfdruckmessungen von CAVEN und FERGUSON werden durch die eigenen Messungen bestätigt. Das Hexahydrat schmilzt bei 157°C, aus den extrapolierten p-T-Werten läßt sich ein inkongruenter Schmelzpunkt von 183°C ableiten.

$K_2\ Cu\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$ Cyanochroit

Monoklin-prismatisch , 2/m
Achsenverhältnis a:b:c = 0,7490 : 1 : 0,5088 ; ß = 104°28'
D_4^{20} = 2,224 g cm^{-3} (TUTTON 1897).

Aus Achsenverhältnis und Dichte berechnete Gitterkonstanten:
a_o = 9,09 Å ; b_o = 12,14 Å ; c_o = 6,18 Å.

CAVEN und FERGUSON bestimmen 1922 den Dampfdruck des Hexahydrats. GARRIDO und MOLES (1934) schließen aus Messungen der Entwässerungsgeschwindigkeit auf die Existenz eines Dihydrats und eine Hydratstufe bei 0,5 Mol H_2O. DEMASSIEUX und FEDOROFF (1937) finden nur das Dihydrat.



System $K_2Cu(SO_4)_2$ - H_2O

Abb. 15

Die eigenen Versuche beim isobaren Abbau ergeben bei 50 Torr zwischen 52° und 85°C das reine Dihydrat. Bei höheren Temperaturen treten Gemische von Di- und Anhydrat auf. Ab 130°C liegt reines Anhydrat vor, das sich bei 50°C und 40 Torr zum Dihydrat, bei 25°C und 18 Torr zum Hexahydrat rehydratisieren läßt. Die Dampfdruckmessungen bestätigen die Ergebnisse von CAVEN und FERGUSON. Aus dem p-T-Diagramm läßt sich ein inkongruenter Schmelzpunkt bei 70°C ableiten, der Wert wird durch eine direkte Messung der Dampfdruckdifferenz Hexahydrat/gesättigte Lösung bestätigt. Am Heiztischmikroskop wird der Schmelzpunkt bei 69°C beobachtet. Tatsächlich kristallisiert bei 100°C aus der Lösung anstelle des blauen Hexahydrats grünes, feinkristallines, basisches Kupfersulfat aus. (Antlerit; $Cu_3(OH)_4SO_4$).

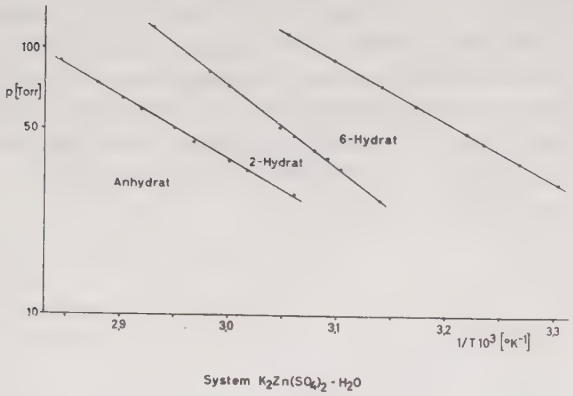
$K_2\ Zn\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$

Monoklin-prismatisch , 2/m
Achsenverhältnis a:b:c = 0,7410 : 1 : 0,5040 ; ß = 104°48'
(TUTTON 1893).
D_4^{20} = 2,249 g cm^{-3} (EGLI 1948).
Aus Achsenverhältnis und Dichte berechnete Gitterkonstanten:
a_o = 9,04 Å ; b_o = 12,20 Å ; c_o = 6,15 Å .

Das Salz ist nach BENRATH (1930) bis 88°C kongruent löslich, oberhalb dieser Temperatur inkongruent löslich. - SALAZAR und MOLES finden 1929 bei der Entwässerung ein Monohydrat. 1934 stellt MOLES zusammen mit GARRIDO bei der wiederholten Untersuchung der Verbindung fest, daß sich beim Abbau ein Dihydrat und ein Hemihydrat bilden.- DEMASSIEUX und FEDOROFF (1941) erhalten nur das Dihydrat. Der Dampfdruck des Hexahydrats wurde durch CAVEN und FERGUSON (1924) bestimmt.

Die eigenen Untersuchungen ergeben beim isobaren Abbau bei 50 Torr zwischen 58° und 80°C das Dihydrat. Höhere Abbautemperaturen liefern Gemische von Di- und Anhydrat, das ab 120°C rein vorliegt. Das Anhydrat ist mit der aus der Schmelze der Komponenten gewonnenen Verbindung $K_2Zn(SO_4)_2$ identisch. Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen bestä-

tigen die Angaben von CAVEN und FERGUSON. Aus dem p-T-Diagramm läßt sich ein inkongruenter Schmelzpunkt bei 106°C ableiten. Die direkte Beobachtung zeigt den Schmelzpunkt bei 90°C.



System $K_2Zn(SO_4)_2 - H_2O$

Abb. 16

Bestimmung der inkongruenten Schmelzpunkte

Alle untersuchten Hexahydrate zeigten Schmelzpunkte unterhalb 170°C. Die am Heiztischmikroskop gefundenen Schmelzpunkte stimmen in den meisten Fällen mit den aus dem p-T-Diagramm abgeleiteten Werten gut überein. Bei der K-Fe-Verbindung herrscht außerdem gute Übereinstimmung mit den von KÜSTER und THIEL (1899) aus Löslichkeitsmessungen abgeleiteten Temperaturen für die gegenseitige Umwandlung der Hydratstufen ineinander.

Die extremen Abweichungen der direkt beobachteten Werte von den aus dem p-T-Diagramm abgeleiteten Temperaturen bei den beiden Ni-Salzen, ebenso wie die kleineren Differenzen beim NH_4-Cu- und K-Zn-Schönit lassen sich durch eine sehr starke Zunahme der Löslichkeit dieser Salze mit der Temperatur erklären. Dies führt zu einer "Durchbiegung" der

Tabelle 1.

Substanz	Schmelzpunkt °C Heiztischmikroskop	Schmelzpunkt °C aus p-T-Diagramm extrapoliert	Bemerkungen
NH_4-Mg-6	130	134	
NH_4-Mn-6	59	58,5	
NH_4-Fe-6	91	92	
NH_4-Co-6	141	139	
NH_4-Ni-6	154	214	
NH_4-Cu-6	104	130	
NH_4-Zn-6	170	173	Bei 118°C tritt Umwandlung ein. Nach TOLLERT (1939) hat bei 113°C die gesättigte Lösung die Zusammensetzung des Hexahydrats.
K-Fe-6	53	30	Umwandlungstemperatur von 6-Hydrat in 2-Hydrat: 54°C.(KÜSTER, THIEL 1899).
K-Fe-4	90	87,5	Umwandlungstemperatur von 4-Hydrat in 2-Hydrat: 87°C. (KÜSTER, THIEL 1899).
K-Co-6	108	110	
K-Ni-6	157	183	
K-Cu-6	69	70	
K-Zn-6	90	106	

Dampfdruckkurve der gesättigten Lösung zur 1/T-Achse hin und damit zu einem Schnittpunkt bei einer niedriger liegenden Temperatur. In diesen Fällen ist also eine geradlienige Extrapolation der p-T-Kurven nicht mehr statthaft. Tatsächlich weist BENRATH (1931) ausdrücklich auf die ungewöhnlich starke Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur bei den Ni-Doppelsalzen hin.

Die mikroskopische Beobachtung zeigte in allen Fällen, daß die Schmelzung stets an der Oberfläche der Kristalle an Ecken, Kanten oder Spaltrissen beginnt.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die gefundenen und extrapolierten Werte für die inkongruenten Schmelzpunkte.

Anhydrate mit Langbeinit-Struktur

Bei sieben der untersuchten Salze sind die Anhydrate nicht beständig, sondern zerfallen in den entsprechenden Langbeinit und Alkalisulfat nach der Formel:

$$2\ Me^{I}_{2}Me^{II}(SO_4)_2 \longrightarrow Me^{I}_{2}SO_4 + Me^{I}_{2}Me^{II}_{2}(SO_4)_3$$

Einen Zerfall dieser Art hat erstmals HÖLEMANN (1938) an der Tl-Mn-Verbindung nachgewiesen. KLOSE (1957) fand die Bildung von Langbeiniten entsprechend der oben angeführten Formel bei der K-Mg-, K-Ni- und NH_4-Mg-Verbindung. In den beiden ersten Fällen konnte auch das einfache Anhydrat isoliert werden. Der Nachweis wurde von beiden Autoren röntgenographisch geführt.

In der Ammoniumsulfatdoppelreihe wurde bei den eigenen Untersuchungen gefunden, daß das gebildete Ammoniumsulfat bereits teilweise zersetzt war, obwohl die Abbautemperatur unterhalb der Schmelztemperatur des $(NH_4)_2SO_4$ lag. Dies ergab sich einmal aus einem erhöhten Gewichtsverlust; andererseits traten im Röntgen-Diagramm Linien auf, die weder dem Langbeinit, noch dem $(NH_4)_2SO_4$ zuzuordnen waren. Sie entsprachen dagegen den Interferenzen von geschmolzenem und wiedererstarrtem Ammoniumsulfat.

(Indizierung von $(NH_4)_2SO_4$ nach Nat. Bur. Stand. 1959 - ASTM-10-343).

Diese Gemische wurden zur Trennung der Bestandteile 36 h mit wasserfreiem Äthylalkohol extrahiert. (Langbeinite sind im Gegensatz zu Ammoniumsulfat in Alkohol unlöslich). Der Extraktionsrückstand bestand aus dem reinen NH_4-Langbeinit, die Analyse zeigte ein Gemisch von $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4HSO_4. Das Ammoniumsulfat hatte sich also teilweise entsprechend der Gleichung zersetzt:

$$(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow NH_4HSO_4 + NH_3$$

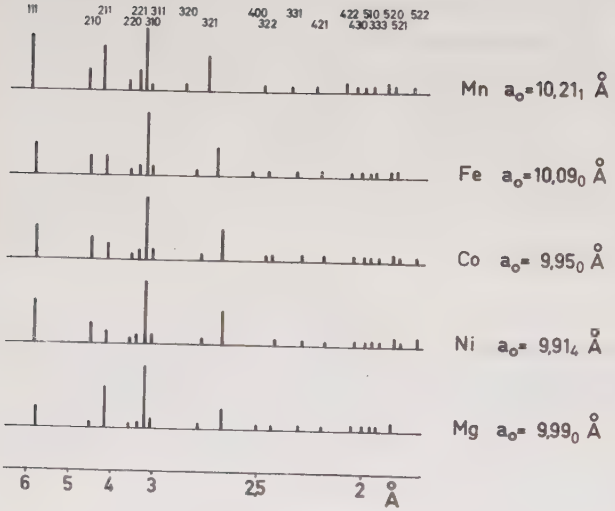
Die NH_3-Abgabe wurde für die NH_4-Fe-Verbindung bereits in der Diplomarbeit direkt nachgewiesen. (FRANKE und KOHLER 1961).

Bei der Bildung des NH_4-Mn-Langbeinits tritt kein partieller Zerfall des Ammoniumsulfats ein. Dies ist verständlich, da die Reaktion schon bei 65°C quantitativ ab läuft.

Die Strichdiagramme der NH_4-Langbeinite zeigt Abb.17. Sie sind streng isotyp mit dem K-Mg-Langbeinit $K_2Mg_2(SO_4)_3$, dessen Struktur durch ZEEMANN und ZEEMANN (1957) aufgeklärt wurde. (Raumgruppe T^4 - P 2_1 3 ; Z = 4).

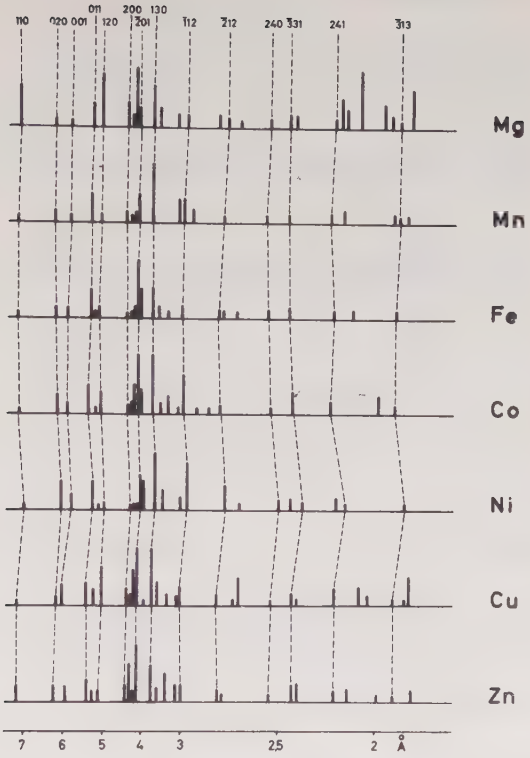
Für die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdiagrammen folgende Werte gefunden:

$(NH_4)_2\ Mg_2\ (SO_4)_3$	$a_o = 9{,}99_0$ Å
$(NH_4)_2\ Mn_2\ (SO_4)_3$	$a_o = 10{,}21_1$ Å
$(NH_4)_2\ Fe_2\ (SO_4)_3$	$a_o = 10{,}09_0$ Å
$(NH_4)_2\ Co_2\ (SO_4)_3$	$a_o = 9{,}95_0$ Å
$(NH_4)_2\ Ni_2\ (SO_4)_3$	$a_o = 9{,}91_4$ Å



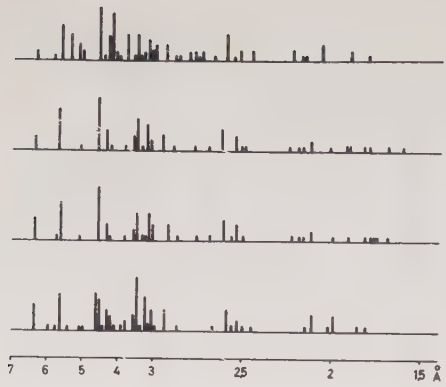
$(NH_4)_2Me^{II}_2(SO_4)_3$

Abb. 17



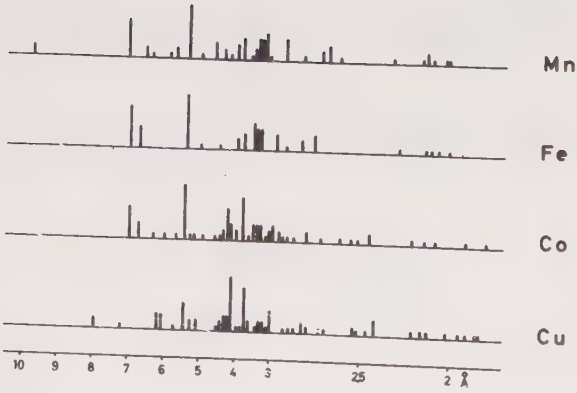
$(NH_4)_2Me^{II}(SO_4)_2\ 6\,H_2O$

Abb. 18



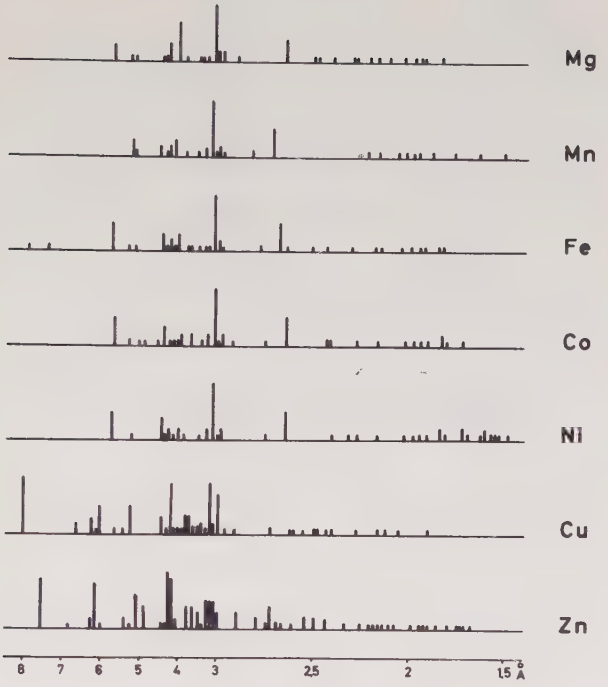
$(NH_4)_2\,Me^{II}(SO_4)_2\,4\,H_2O$

Abb. 19



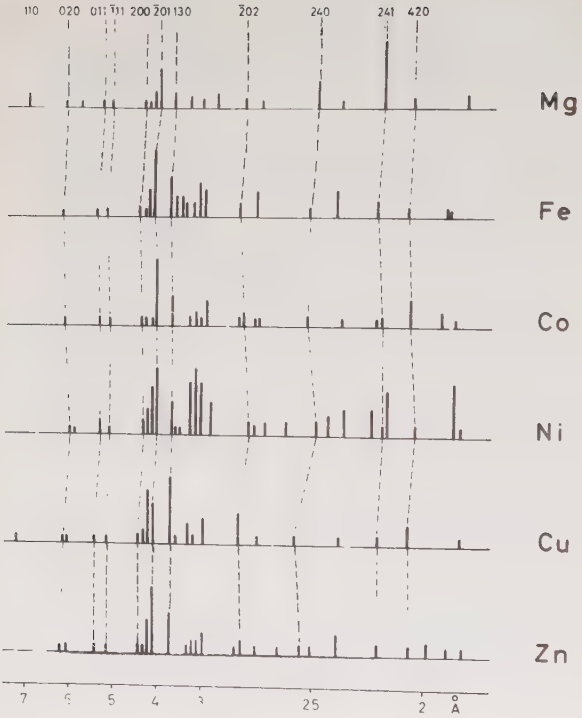
$(NH_4)_2Me^{II}(SO_4)_2\,2\,H_2O$

Abb. 20



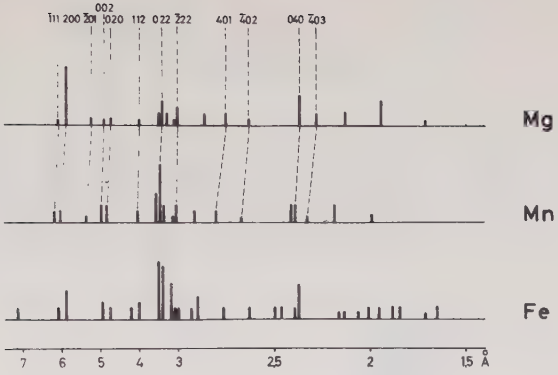
$(NH_4)_2Me^{II}(SO_4)_2$

Abb. 21



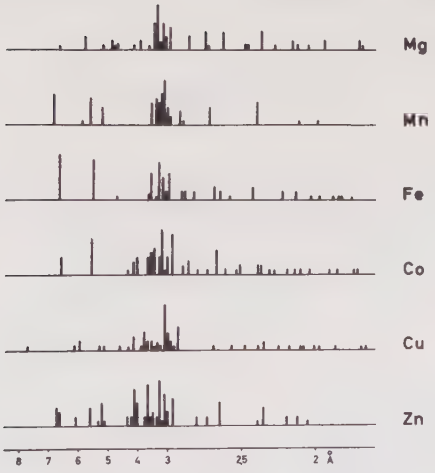
$K_2 Me^{II}(SO_4)_2\ 6\ H_2O$

Abb. 22



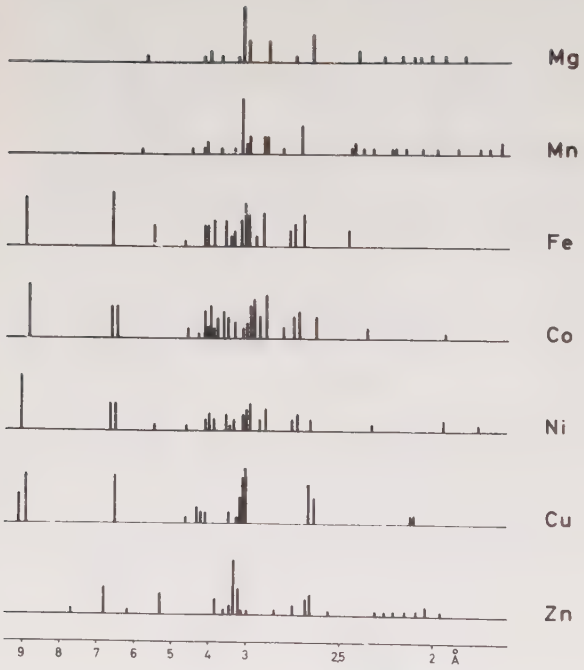
$K_2Me^{II}(SO_4)_2\ 4\,H_2O$

Abb. 23



$K_2Me^{II}(SO_4)_2\ 2\,H_2O$

Abb. 24



$K_2Me^{II}(SO_4)_2$

Abb. 25

$(NH_4)_2 Me^{II}(SO_4)_2 n H_2O$

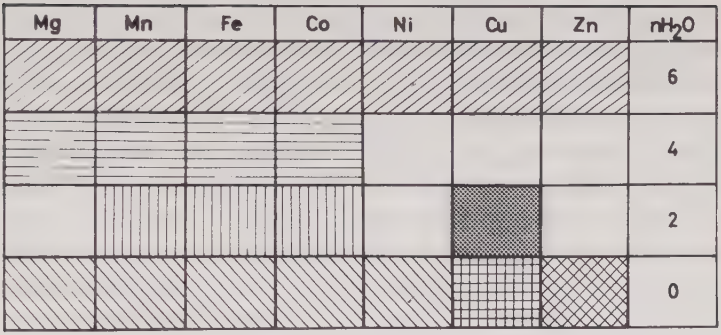


Abb. 26

$K_2 Me^{II}(SO_4)_2 \, n H_2O$

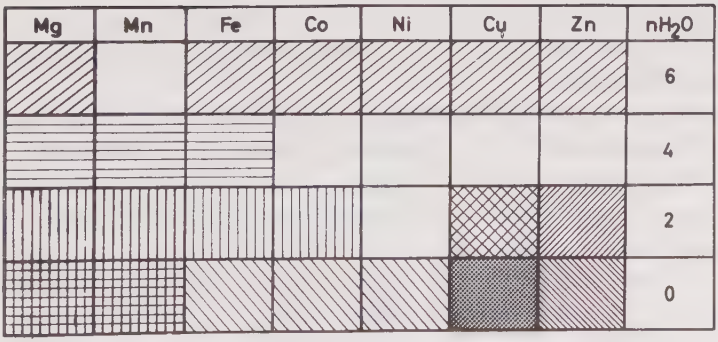


Abb. 27

Die NH_4-Langbeinite von Fe, Co und Ni waren bisher nicht bekannt; NH_4-Mn-Langbeinit wird von HÖLEMANN (1938), NH_4-Mg-Langbeinit von KLOSE (1957) erwähnt, beide Autoren geben jedoch keine Gitterkonstante an. In der Kaliumdoppelsulfatreihe wurde Zerfall in Langbeinit und K_2SO_4 bei der Mg- und Mn-Verbindung gefunden. KLOSE fand unterhalb 200°C auch das einfache Anhydrat $K_2Mg(SO_4)_2$. Diese Verbindung konnte bei den eigenen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Die Gitterkonstante von $K_2Mg_2(SO_4)_3$ wurde in Übereinstimmung mit ZEEMANN und ZEEMANN (1957) zu a_o = 9,92$_0$ Å gefunden. Für $K_2Mn_2(SO_4)_3$ wurde a_o = 10,13$_9$ Å bestimmt. Das steht im Widerspruch zur Angabe von BELLANCA (1947), der eine Gitterkonstante von a_o = 10,014 Å angibt.

Röntgenamorphe Phasen wurden beim isobaren Abbau stets dann gefunden, wenn Zerfall in Alkalisulfat und Langbeinit eintrat. Eine Ausnahme bildeten lediglich beide Mn-Verbindungen, bei denen dieser Zerfall bereits bei Temperaturen unterhalb 100°C abläuft. Nur die K-Ni-Verbindung, die ein einfaches Anhydrat bildet, zeigt ebenfalls eine röntgenamorphe Zwischenstufe.

Isotypiebeziehungen

Die d-Werte und Intensitäten der untersuchten Doppelsalze und ihrer Dehydratphasen zeigen die Strichdiagramme. (Abb. 17 bis 25).
(Die Originalwerte können den d-Wert-Tabellen im Anhang entnommen werden).
Die Daten basieren auf Zählrohr-Diffraktometer-Diagrammen. (Alle Aufnahmen mit $Co_{K\alpha}$-Strahlung, Mn-Verbindungen mit $Fe_{K\alpha}$-Strahlung).
Die Intensitäten wurden durch planimetrische Bestimmung des Flächenintegrals der Interferenzen erhalten.

Die Strichdiagramme der Hexahydrate zeigten nur unbefriedigende Übereinstimmung, obgleich bei diesen Verbindungen die Isotypie aufgrund von Einkristalluntersuchungen sicher feststand. Die Diagramme der Hexahydrate wurden daher indiziert und Interferenzen gleicher Netzebenen im Strichdiagramm durch Verbindungslinien gekennzeichnet. Für

$K_2Ni(SO_4)_2$ 6 H_2O (WEIDENBORNER, TSU und GODYCKI 1961) und $(NH_4)_2$ Cu $(SO_4)_2$ 6 H_2O (de WOLFF 1959) wurde die Indizierung übernommen. Die Indizierung der K-Zn-, NH_4-Mg-, NH_4-Fe- und NH_4-Zn-Doppelsulfate stützt sich auf die von HOFMANN (1932) angegebenen Gitterkonstanten.
Bei NH_4-Co-Doppelsulfat wurden die Angaben von HALLA und MEHL (1930) benutzt. CIPRIANI (1958) indizierte das Diagramm des NH_4-Mn-Schönits, die Berechnung wurde wiederholt, da die Indizierung lückenhaft und unvollständig war. Bei den bisher noch nicht untersuchten Hexahydraten wurde die Indizierung wie folgt vorgenommen. Aus dem von TUTTON angegebenen Achsenverhältnis a : b : c und Achsenwinkel ß, sowie aus der Dichte und der bekannten Zahl der Moleküle pro Elementarzelle Z = 2 wurden a_o, b_o und c_o berechnet. Anhand dieser Daten wurden die ersten zehn Interferenzen indiziert. Aus den so gewonnenen $\sin^2\vartheta$-Werten wurden wiederum a_o, b_o und c_o berechnet und der weiteren Indizierung zugrunde gelegt.

Zur Indizierung der Diagramme von Leonit, $K_2Mg(SO_4)_2 4H_2O$ und Mn-Leonit, $K_2Mn(SO_4)_2$ $4H_2O$ wurden die von SCHNEIDER (1961) angegebenen Gitterkonstanten verwendet.

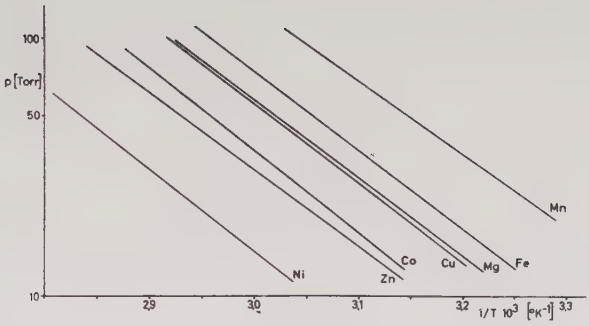
Im Folgenden werden solche Diagramme als isotyp bezeichnet, die gleiche oder geringfügig gleichsinnig verschobene d-Werte und gleiches oder ähnliches Intensitätsverhältnis haben.

Die Isotypiebeziehungen der Ammoniumdoppelsalze und ihrer Dehydratphasen sind in Abb. 36 in Form von Blockdiagrammen graphisch dargestellt. Die den leeren Kästen entsprechenden Verbindungen existieren nicht. Innerhalb der Ammoniumreihe sind alle analogen Dehydratphasen der Verbindungen Mg, Mn, Fe, Co und Ni untereinander isotyp. Die entsprechenden Anhydrate bestehen dabei, wie schon erwähnt, aus dem Gemisch von Langbeinit und Ammoniumsulfat. NH_4-Cu-Dihydrat ist mit den analogen NH_4-Dihydraten wahrscheinlich nicht isotyp. Für die Anhydrate der NH_4-Cu-Verbindung und der NH_4-Zn-Verbindung kann mit Sicherheit Isotypie mit den Langbeiniten von Mg bis Ni ausgeschlossen werden. Auch für eine Isotypie untereinander wurden keine Anhaltspunkte gefunden.

In der Kaliumreihe (Abb.27) sind die Tetra- und Dihydrate der Mg-, Mn-, Fe- und Co-Verbindungen untereinander isotyp, ebenso die Anhydrate der Fe-, Co- und Ni-Verbindung. Die Anhydrate der Mg- und Mn-Verbindung bestehen aus den Gemischen des betreffenden Langbeinits mit K_2SO_4. Die Dihydrate und Anhydrate der Cu- und Zn-Verbindung sind weder miteinander, noch mit den entsprechenden Hydratstufen anderer Elemente isotyp.

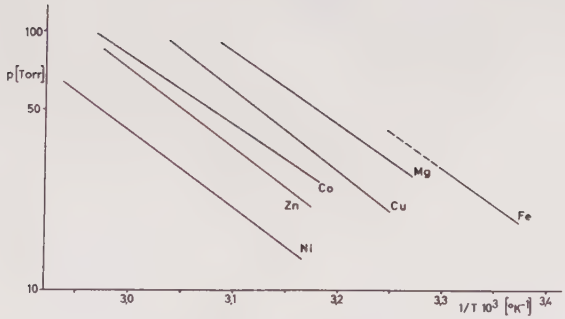
Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Struktur.

Der Dampfdruck der Hexahydrate steigt sowohl in der Ammoniumreihe, als auch in der Kaliumreihe in der Reihenfolge Ni, Zn, Co, Cu, Mg, Fe, Mn. (Abb. 28 und 29).
In der Kaliumreihe ist deshalb, wie bereits erwähnt, das entsprechende Mn-Hexahydrat nicht mehr beständig und wird überhaupt nicht gebildet. Ein Vergleich der Gitterdaten zeigt, daß der relative Dampfdruck der Verbindungen eine stetige Funktion des Volumens der Elementarzelle ist.
In der Abb. 30 wird als relativer Dampfdruck p/p_{H_2O} der Quotient Gleichgewichtsdampfdruck des Hexahydrats/Sättigungsdampfdruck des Wasser, beides bei 25,3°C gegen die dritte Wurzel aus dem Volumen der Elementarzelle ($\sqrt[3]{abc \sin \beta}$) aufgetragen.
Die Volumina der Hexahydrate, deren Gitterkonstanten nicht bekannt waren, wurden aus den Dichten und Achsenverhältnissen nach TUTTON berechnet.
Der relative Dampfdruck ist ein Maß für die Kraft, mit der das Kristallwasser im Gitter gebunden ist; dabei sind höhere Werte von p/p_{H_2O} gleichbedeutend mit geringerer Bindungsfestigkeit. Die dritte Wurzel aus dem Volumen der Elementarzelle dürfte dem Abstand H_2O-Me^{II} etwa proportional sein.



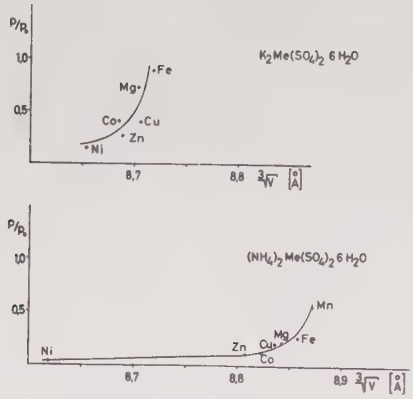
Dampfdruckkurven von $(NH_4)_2Me(SO_4)_2\ 6\ H_2O$

Abb. 28



Dampfdruckkurven von $K_2Me(SO_4)_2\ 6\ H_2O$

Abb. 29



Relativer Dampfdruck in Abhängigkeit vom Volumen der Elementarzelle

Abb. 30

Zusammenfassung

Aus der Reihe der isomorphen Tuttonschen Salze der allgemeinen Formel $Me^{I}_2\ Me^{II}\ (SO_4)_2\ 6\ H_2O$ wurden die Kaliumdoppelsulfate des Mg, Fe, Co, Ni, Cu und Zn, die Ammoniumdoppelsulfate des Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn, sowie zusätzlich hierzu der Mangan-Leonit $K_2\ Me\ (SO_4)_2\ 4H_2O$ untersucht.

Durch isobaren Abbau und isobare Rehydratisierung wurden die Dehydratphasen der genannten Salze gewonnen. Anhand von Dampfdruckmessungen wurde das Zustandsdiagramm (p-T-Diagramm) der einzelnen Verbindungen bestimmt.

Die inkongruenten Schmelzpunkte der Vollhydrate wurden am Heiztischmikroskop beobachtet und mit den aus dem p-T-Diagramm abgeleiteten Schmelztemperaturen verglichen. In fast allen Fällen stimmen beide Werte gut überein, bei einigen Verbindungen ergab sich eine zusätzliche Übereinstimmung mit den aus Löslichkeitsmessungen abgeleiteten Werten anderer Autoren.

Isotypiebeziehungen wurden durch Vergleich der Röntgen-Diagramme der Abbauprodukte abgeleitet.

Von den Dehydratphasen der Kaliumreihe sind miteinander isotyp:

Die Tetrahydrate des Mg, Mn, Fe.
Die Dihydrate des Mg, Mn, Fe, Co.
Die Anhydrate des Fe, Co, Ni.
Die Anhydrate des Mg, Mn.

Die Dihydrate des Cu und Zn, ebenso wie die beiden entsprechenden Anhydrate sind weder untereinander, noch mit anderen, analogen Hydratstufen isotyp.
Die Anhydrate des Mg und Mn sind ein äquimolares Gemisch von K_2SO_4 und Langbeinit. Die Gitterkonstante des Mn-Langbeinits, $K_2Mn_2(SO_4)_3$ wurde im Widerspruch zu BELLANCA (1947) zu $10{,}13_9$ Å bestimmt.

In der Ammoniumreihe sind folgende Dehydratphasen miteinander isotyp:

Die Tetrahydrate des Mg, Mn, Fe, Co.
Die Dihydrate des Mn, Fe, Co.
Die Anhydrate des Mg, Mn, Fe, Co, Ni.

Für das Dihydrat des Cu, das Cu-Anhydrat, sowie das Anhydrat des Zn wurden keine Isotypiebeziehungen gefunden. Die Anhydrate des Mg, Mn, Fe, Co und Ni sind Gemische der entsprechenden NH_4-Langbeinite mit $(NH_4)_2SO_4$.
Bei Abbautemperaturen über 100°C war das Ammoniumsulfat infolge NH_3-Abspaltung teilweise zersetzt.

Durch Extraktion der Ammoniumsulfate mit abs. Alkohol wurden die NH_4-Langbeinite rein erhalten. Sie sind streng isotyp mit dem von ZEEMANN und ZEEMANN (1957) untersuchten Langbeinit $K_2Mg_2(SO_4)_3$; (kubisch T^4 - P 2$_1$ 3 ; Z = 4).

Die Bestimmung der Gitterkonstanten gab folgende Werte:

$(NH_4)_2\ Mg_2\ (SO_4)_3$	$a_o = 9{,}99_0$ Å
$(NH_4)_2\ Mn_2\ (SO_4)_3$	$a_o = 10{,}21_1$ Å
$(NH_4)_2\ Fe_2\ (SO_4)_3$	$a_o = 10{,}09_0$ Å
$(NH_4)_2\ Co_2\ (SO_4)_3$	$a_o = 9{,}95_0$ Å
$(NH_4)_2\ Ni_2\ (SO_4)_3$	$a_o = 9{,}91_4$ Å

Röntgenamorphe Zwischenphasen waren der Bildung der Anhydrate stets dann vorgelagert, wenn das Anhydrat aus einem Gemisch von Langbeinit und Alkalisulfat bestand, soweit die Entwässerung zu diesem Gemisch erst oberhalb 100°C erfolgte. Eine Ausnahme bildete die K-Ni-Verbindung, die ebenfalls primär ein röntgenamorphes Abbauprodukt lieferte, obwohl das Anhydrat eine einheitliche Phase ist.

Die Isotypie der Hexahydrate sowohl der K-, als auch der NH_4-Doppelsulfatreihe wurde durch die lückenlose Indizierung der Röntgendiagramme zweifelsfrei bewiesen.

Ferner wurde gezeigt, daß der Quotient Gleichgewichtsdampfdruck des Hexahydrats/Sättigungsdampfdruck von reinem H_2O bei Zimmertemperatur angenähert eine stetige Funktion des Volumens der monoklinen Elementarzelle ist.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Privatdozent
Dr. K. Kohler, auf dessen Anregung hin die Arbeit entstand, für seine stetige Unterstützung.
Herrn Professor Dr. K. R. Mehnert danke ich für sein fördernd es Interesse, das die Durchführung der Untersuchungen ermöglichte und erleichterte.
Herr Dipl.-Min. W. Büsch war freundlicherweise bei der Ausführung einiger mikroskopischer Beobachtungen behilflich.

Literaturverzeichnis.

ANSPACH, H. : Z. Krist. (1939), 101, 39.
BELLANCA, A. : R.C. Accad. Lincei, (1947), (8), 2, 451.
BENRATH, A. und SICHELSCHMIDT, A. : Z. anorg. allg. Chem. (1931), 202, 113.
BENRATH, A. : Z. anorg. allg. Chem. (1930), 189, 82.
derselbe, : Z. anorg. allg. Chem. (1931), 202, 161.
derselbe, : Z. anorg. allg. Chem. (1932), 208, 169.
derselbe, : Z. anorg. allg. Chem. (1937), 235, 42.
BENRATH, A. und THIEMANN, W. : Z. anorg. allg. Chem. (1932), 208, 179.
CALCAGNI, D. und MAROTTA, D. : Gazz. (1913), 43 II, 386.
CAVEN, R. M. und FERGUSON, J. : J. chem. Soc. (1924), 125, 1307.
dieselben, : J. chem. Soc. (1922), 121, 1406.
CIPRIANI, G. : Rend. Soc. Mineral. Italiana (1958), 14, 124.
derselbe, : Rend. Soc. Mineral. Italiana (1958), 14, 3.
DEMASSIEUX, N. und FEDOROFF, B. : C. r. (1937), 205, 457.
dieselben, : C. r. (1938), 206, 1649.
dieselben, : Ann. Chim. (11), (1941) 16, 215.
de WOLFF, R. : Techn. Phys. Dienst, Delft Holland. (X - Ray Powder Data File I-660).
DUCHEMIN, P. : Bl. Soc. chim. (1935), (5), 2, 528.
D'ANS, J. : Kali 9, (1915), 113.
EGLI, P. H. : Am. Mineralogist. (1948), 33, 622.
FRANKE, W. und KOHLER, K. : Z. anorg. allg. Chem. (1961), 312, 135.
GARRIDO, A. und MOLES, E. : An. Espan. (1934), 32, 432.
HALLA, F. und MEHL, E. : Z. anorg. allg. Chem. (1931), 199, 379.
HÖLLEMANN, H. : Z. anorg. allg. Chem. (1938), 239, 257.
HOFMANN, W. : Z. Krist. (1930), 75, 158.
derselbe, : Z. Krist. (1931), 78, 279.
derselbe, : Z. Krist. (1932), 79, 323.
KLOSS, E. : Naturwiss. (1957), 44, 350

KOHLER, K. : Habilitationsschrift, FU-Berlin (1959).
derselbe, : Fortschr. Miner. (1960), 38, 131.
KOHLER, K. und FRANKE, W. : Fortschr. Miner. (1961), 39, 75.
KÜSTER, F. W. und THIEL, A. : Z. anorg. allg. Chem. (1899), 21, 116.
LEPIERRE, Ch. und LACHAUD, G. : C. r. (1892), 115, 117.
MALLET, F. R. : J. chem. Soc. (1900), 77, 220.
derselbe, : J. chem. Soc. (1902), 81, 1546.
MARGULIS, T. N. und TEMPLETON, D. H. : Z. Krist. (1962), 117, 344.
MONTGOMERY, H. W. und LINGAFELTER, E.C. : (Privatmitteilung).
MUKHERJEE, P. L. : Z. Krist. (1931), 91, 504.
Nat. Bur. Standards (US) Circ. 539, 9, (1959) (X-Ray Powder Data File 10-343.)
SALAZAR, M. T. und MOLES, E. : An. Espan. (1929), 27, 561.
SCHIFFERS, B. : Dissertation T.H. Aachen 1938.
SCHNEIDER, W. : Acta Cryst. (1961), 14, 784.
SPANGENBERG, K. : N. J. Min. (1949), Abh. 81, 99.
SWANSON, H. und FUYAT, S. : NBS, Circ. 539, Vol. III, (1953).
TOLLERT, H. : Z. phys. Ch. (1939), 184, 150.
TUTTON, A. E. H. : Z. Krist. (1893), 21, 491.
derselbe, : Z. Krist. (1897), 27, 113.
derselbe, : Z. Krist. (1900), 33, 1.
derselbe, : Z. Krist. (1902), 35, 529.
derselbe, : Z. Krist. (1905), 41, 321.
derselbe, : Z. Krist. (1907), 42, 529.
derselbe, : Z. Krist. (1910), 48, 190.
derselbe, : Z. Krist. (1913), 52, 433.
derselbe, : Phil. Trans. (A) (1915), 216, 1.
derselbe, : Z. Krist. (1923), 58, 40.
derselbe, : Pr. Roy. Soc. (A) (1928), 118, 367 u. 393.
WEIDENBORNER, J. E., TSU, J. und GODYCKI, L. E. : Acta Cryst. (1961), 14, 63.
WINSCHELL, H. und BENOIT, C. : Am. Min. (1951), 36, 590.
WYROUBOUFF, G. : Z. Krist. (1894), 22, 195.
ZEEMANN, A. und ZEEMANN J. : Acta Cryst. (1957), 10, 409.

Ergebnisse der Dampfdruckmessungen

System $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 - H_2O$

gesättigte Lösung

p (Torr)	t (°C)
45,1	37,1
58,3	42,0
68,0	45,2
78,3	47,8
86,4	50,0

Tetrahydrat / Anhydrat

p (Torr)	t (°C)
12,1	43,5
14,9	46,7
17,0	49,6
25,1	55,1
36,8	61,4

Hexahydrat / Tetrahydrat

p (Torr)	t (°C)
16,6	41,3
20,5	44,4
25,2	47,3
29,6	49,6
33,5	51,5
40,1	45,5
49,1	57,5
58,3	60,2
76,9	64,9
67,0	62,1
97,8	65,6

System $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 - H_2O$

gesättigte Lösung

p (Torr)	t (°C)
33,9	33,0
40,3	35,9
50,2	40,1
64,2	45,0
82,1	50,1
101,0	54,9
72,6	47,3

Dihydrat / Anhydrat

p (Torr)	t (°C)
50,0	42,6
55,8	44,8
61,2	46,8
72,1	49,5
94,2	54,6

Hexahydrat / Tetrahydrat

p (Torr)	t (°C)
23,2	33,0
28,6	36,0
37,8	40,0
52,5	45,0
72,2	50,0
96,8	54,9
114,7	58,0

System $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 - H_2O$ (Fortsetzung)

Tetrahydrat / Dihydrat	
p (Torr)	t (°C)
115,0	59,9
72,8	50,0
65,0	47,8
56,2	45,0
46,2	41,2
35,8	36,6
27,8	31,4
104,0	57,8

Dampfdruckdifferenz Hexahydrat/Tetrahydrat gegenüber gesättigter Lösung	
dp (Torr)	t (°C)
9,7	47,9
8,5	50,2
6,7	51,9
2,8	53,8
1,7	54,8
1,0	55,7

System $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 - H_2O$

Dihydrat / Anhydrat	
p (Torr)	t (°C)
26,9	71,4
23,6	68,3
22,1	66,4
19,6	63,7
16,5	59,5
14,8	57,8
10,6	49,3

System $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 - H_2O$

gesättigte Lösung	
p (Torr)	t (°C)
35,3	31,9
47,5	37,6
60,3	42,2
69,1	44,8
80,4	47,9
98,4	54,2
88,3	49,9

Hexahydrat / Dihydrat	
p (Torr)	t (°C)
48,6	64,4
40,1	61,5
35,2	59,5
28,9	56,5
25,5	54,7
21,9	52,5
18,0	49,7
12,5	44,7
58,2	67,1

System $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 - H_2O$ (Fortsetzung)

Dihydrat / Anhydrat	
p (Torr)	t (°C)
64,1	74,5
51,1	70,7
45,9	70,2
39,0	66,7
33,3	64,0
27,4	61,3
23,1	58,1
18,6	55,3
14,3	51,3

System $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 - H_2O$

gesättigte Lösung	
p (Torr)	t (°C)
26,6	26,8
42,0	35,2
57,7	41,0
63,0	43,0
76,2	46,8

Hexahydrat / Anhydrat	
p (Torr)	t (°C)
60,0	82,7
51,8	79,9
40,2	75,7
34,1	72,8
28,3	70,2
22,1	66,1
15,6	61,2
11,7	56,7

System $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 - H_2O$

gesättigte Lösung	
p (Torr)	t (°C)
16,4	19,5
23,2	25,2
24,2	26,0
26,7	27,8
33,3	31,7
46,5	37,7
56,6	41,7
75,5	47,2
87,5	50,4

Hexahydrat / Dihydrat	
p (Torr)	t (°C)
26,5	49,5
29,5	50,2
31,0	51,6
36,6	53,6
38,5	55,0
56,5	60,1
63,5	62,1
89,1	67,5

System $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 - H_2O$ (Fortsetzung)

Dihydrat / Anhydrat	
p (Torr)	t (^oC)
29,3	80,2
39,3	88,1
32,6	82,4
26,1	77,4
21,8	73,8
18,1	69,8
10,8	59,8

System $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 - H_2O$

gesättigte Lösung	
p (Torr)	t (^oC)
36,8	32,8
44,1	35,9
53,5	38,9
60,2	42,1
70,8	45,2
88,7	49,8
48,1	37,6
110,2	54,4

Hexahydrat / Anhydrat	
p (Torr)	t (^oC)
19,8	52,9
22,5	54,8
25,5	56,8
30,7	59,6
37,0	62,9
41,7	64,9
56,4	70,2
78,9	75,7
82,1	76,4
86,2	77,3

System $K_2Mg(SO_4)_2 - H_2O$

gesättigte Lösung	
p (Torr)	t (^oC)
52,5	39,8
62,9	43,1
72,0	45,8
84,2	48,9
90,9	50,5

Dampfdruckdifferenz Hexahydrat/Tetrahydrat gegenüber gesättigter Lösung	
dp (Torr)	t (^oC)
7,9	39,8
6,7	43,1
5,2	45,8
2,4	48,9
1,2	50,5

System $K_2Mg(SO_4)_2$ - H_2O (Fortsetzung)

Tetrahydrat / Dihydrat

p (Torr)	t (°C)
20,2	46,3
24,0	49,5
29,0	51,6
32,5	53,6
36,5	55,0
49,5	60,1
57,0	62,1
66,0	64,5

Dihydrat / Anhydrat

p (Torr)	t (°C)
15,0	50,5
17,1	52,6
20,1	56,3
21,8	57,6
24,5	60,0
28,0	62,1
30,1	63,5
33,5	65,0
42,0	69,3
51,1	73,3

System $K_2Fe(SO_4)_2$ - H_2O

gesättigte Lösung

p (Torr)	t (°C)
20,8	23,7
24,4	26,6
28,6	29,2
33,4	32,1
39,5	35,0
46,3	37,9
54,9	41,0
67,0	45,4
88,1	50,7

Dampfdruckdifferenz Hexahydrat/Tetrahydrat gegenüber gesättigter Lösung

dp (Torr)	t (°C)
6,3	22,4
4,9	25,0
2,3	27,9
1,1	29,5

Tetrahydrat / Dihydrat

p (Torr)	t (°C)
68,0	52,6
86,0	56,3
91,8	57,6
104,8	60,0
118,0	62,1
127,2	63,5
50,5	47,5
36,9	42,2

Dihydrat / Anhydrat

p (Torr)	t (°C)
16,2	50,2
21,5	56,4
25,7	59,5
32,0	63,8
36,5	66,2
46,0	71,4
57,9	75,7

System $K_2Co(SO_4)_2 - H_2O$

gesättigte Lösung

p (Torr)	t (°C)
35,1	31,9
47,3	37,6
60,2	42,2
69,2	44,8
80,9	47,9
99,5	52,2
88,8	49,9
112,4	54,8

Hexahydrat / Dihydrat

p (Torr)	t (°C)
61,1	54,9
49,1	51,0
41,3	48,1
37,4	46,2
34,0	45,5
46,1	50,6
51,5	52,8
54,9	53,6
70,1	57,3
79,8	60,0

Dihydrat / Anhydrat

p (Torr)	t (°C)
14,5	49,4
16,5	52,6
20,0	56,3
21,1	57,6
23,0	60,0
25,1	62,1
26,5	63,5
27,8	65,0
33,3	68,7
40,1	73,3

System $K_2Ni(SO_4)_2 - H_2O$

gesättigte Lösung

p (Torr)	t (°C)
26,0	26,8
41,8	35,2
56,9	41,0
62,7	43,0
76,1	46,8

Hexahydrat / Anhydrat

p (Torr)	t (°C)
13,8	43,3
20,1	48,6
23,2	51,1
31,4	55,7
35,9	57,8
47,8	62,5
63,2	67,1
81,9	71,5
90,1	73,4

System $K_2Cu(SO_4)_2 - H_2O$

gesättigte Lösung

p (Torr)	t (°C)
23,4	25,2
24,0	26,0
27,2	27,8
33,7	31,7
47,3	37,7
58,4	41,7
77,5	47,2
90,9	50,4

Dihydrat / Anhydrat

p (Torr)	t (°C)
11,9	60,2
16,4	66,4
21,0	71,3
26,5	75,2
30,7	78,6
36,6	82,0
41,2	85,0
33,1	79,8

Hexahydrat / Dihydrat

p (Torr)	t (°C)
28,2	39,3
45,1	45,5
64,5	50,6
74,0	52,8
78,0	53,6
100,1	57,3
117,8	60,1
136,5	62,3

Dampfdruckdifferenz Hexahydrat/Dihydrat gegenüber gesättigter Lösung

dp (Torr)	t (°C)
32,5	57,2
31,9	61,1
28,3	63,1
23,2	66,4
16,5	69,4
13,8	70,4
7,7	72,2
1,7	73,7

System $K_2Zn(SO_4)_2 - H_2O$

gesättigte Lösung

p (Torr)	t (°C)
31,0	29,6
36,9	32,8
43,5	35,9
60,0	42,1
71,3	45,2
89,4	49,8
111,9	54,4
47,7	37,6

Hexahydrat / Dihydrat

p (Torr)	t (°C)
26,8	45,3
35,0	49,5
38,5	50,2
41,0	51,6
46,5	53,6
50,0	55,0
71,5	60,1
81,0	62,1
119,0	68,1

Dihydrat / Anhydrat

p (Torr)	t (°C)
23,8	49,8
28,2	53,5
34,6	58,2
37,4	60,0
44,0	63,7
49,5	65,8
58,1	69,4
64,1	71,4
73,8	74,1
89,1	78,3

Tabellen der d - Werte

$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2\ 6\ H_2O$

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
7,20	71	110	2,819	19	221
6,27	8	020	2,774	14	$\bar{2}12/041$
5,90	3	001	2,710	10	$\bar{3}21$
5,36	41	011	2,553	11	141/240
5,11	86	$120/\bar{1}11$	2,521	8	231
4,44	39	200	2,547	22	$\bar{3}31$
4,30	15	021	2,419	20	330
4,22	100	$\bar{1}21/210$	2,307	1	$\bar{4}01/051/\bar{1}51$
4,16	28	$\bar{2}01/111$	2,225	12	241
3,79	69	130	2,189	54	$410/\bar{1}42$
3,63	26	220	2,164	31	151/042
3,59	11	121	2,085	98	$420/\bar{4}02$
3,41	3	031	1,975	11	003/061
3,15	15	201/040	1,967	40	$\bar{4}22/251$
3,04	4	211/230	1,943	11	$\bar{1}52$
2,983	18	$\bar{1}12$	1,927	17	$\bar{2}23$
2,966	8	002	1,880	2	$\bar{3}13$
2,878	9	012/310	1,818	65	$\bar{2}61/312$

$(NH_4)_2Mn(SO_4)_2\ 6\ H_2O$

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
7,27	6	110	3,81	100	130
6,32	16	020	3,63	4	220/121
5,93	14	001	3,51	4	$\bar{2}21$
5,37	37	011	3,44	3	031
5,15	12	$120/\bar{1}11$	3,41	7	$\bar{1}31$
4,45	9	200	3,16	17	040/201
4,33	9	021	3,07	35	211
4,25	16	$\bar{1}21$	3,02	24	$\bar{1}12$
4,21	45	210	2,96	21	$002/\bar{2}31$
4,17	26	$\bar{2}01/111$	2,921	6	$\bar{3}11$
3,99	5	$\bar{2}11$	2,844	5	$\bar{2}02/221$

$(NH_4)_2Mn(SO_4)_2$ 6 H_2O (Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
2,796	13	$\bar{2}12/041$	2,240	10	241
2,764	8	$\bar{1}22$	2,177	21	$\bar{3}41/212/042$
2,583	2	240	2,029	9	$\bar{1}13$
2,540	4	231	1,913	10	341
2,462	10	$\bar{3}31$	1,891	6	$\bar{3}13/023$
2,437	7	150/032	1,842	10	312

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 6 H_2O

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
7,26	4	110	3,05	17	230/211
6,27	24	020	3,02	22	$\bar{1}12$
5,92	23	001	2,890	9	$\bar{2}02/012$
5,36	50	011	2,819	12	$\bar{2}12$
5,25	4	$\bar{1}11$	2,790	13	$041/\bar{1}22$
5,18	18	120	2,726	14	$\bar{3}21$
4,43	12	200	2,562	7	240
4,32	9	021	2,514	8	$231/\bar{2}41$
4,25	19	$\bar{1}21$	2,452	19	$\bar{3}31$
4,20	100	$\bar{2}01$	2,417	4	330/150
4,13	52	111	2,219	9	241
3,97	6	$\bar{2}11$	2,157	9	042
3,79	52	130	2,126	10	$\bar{2}42$
3,62	24	121/220	2,090	7	$\bar{4}02/420$
3,42	10	031	1,901	11	$401/\bar{3}13$
3,38	9	$\bar{1}31$	1,874	4	$\bar{2}61$
3,14	7	040			

$(NH_4)_2Co(SO_4)_2$ 6 H_2O

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
7,20	6	110	5,25	10	$\bar{1}11$
6,22	37	020	5,10	30	120
5,95	21	001	4,41	9	200
5,39	50	011	4,32	16	021

$(NH_4)_2Co(SO_4)_2$ 6 H_2O (Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
4,25	49	$\bar{1}21$	2,803	10	221
4,17	100	$\bar{2}01$	2,782	4	$\bar{1}22$
4,13	43	111	2,707	5	$\bar{3}21$
3,97	7	$\bar{2}11$	2,540	9	240/112/141
3,77	100	130	2,505	11	231
3,58	19	121	2,436	37	$\bar{3}31$
3,41	6	031	2,213	17	241
3,38	26	$\bar{1}31$	2,172	6	410/151
3,12	13	040	2,151	7	042
3,04	8	211	2,143	7	$\bar{2}51/340$
3,01	67	$\bar{1}12/131$	2,121	5	$\bar{2}42$
2,925	14	$\bar{3}11$	2,083	9	420
2,890	7	$\bar{2}02$	1,987	29	003
2,863	12	310	1,909	9	$\bar{3}13$
2,811	11	$\bar{2}12$	1,862	6	$\bar{2}61$

$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$ 6 H_2O

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
7,04	12	110	3,35	8	$031/\bar{1}31$
6,12	51	020	3,06	16	$201/040$
5,84	21	001	2,976	79	$211/\bar{1}12/131$
5,31	47	011	2,848	3	$\bar{3}11$
5,15	8	$\bar{1}11$	2,833	4	$\bar{2}02$
4,99	18	120	2,774	42	$310/\bar{2}12$
4,30	11	200	2,705	11	041
4,23	8	021	2,640	4	$\bar{3}21$
4,17	11	$\bar{1}21$	2,508	14	240/112
4,07	55	$\bar{2}01$	2,440	24	231
4,05	45	210	2,377	7	$\bar{3}31$
4,04	3	111	2,275	1	311
3,70	100	130	2,200	17	$\bar{4}11$
3,52	28	121	2,156	13	241
3,39	7	$\bar{2}21$	2,132	5	151

$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$ 6 H_2O (Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
2,069	5	$\bar{2}42$	1,905	8	$\bar{3}42$
1,980	4	$\bar{2}13$	1,853	6	023/$\bar{3}13$
1,940	5	003	1,843	7	341

$(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$ 6 H_2O

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
7,20	12	110	2,820	15	$\bar{2}12$/221
6,18	22	020	2,800	7	$\bar{1}22$
6,04	36	001	2,732	10	$\bar{1}41$
5,44	42	011	2,705	46	$\bar{3}21$
5,25	31	$\bar{1}11$	2,542	11	141/240
5,06	66	120	2,519	7	231
4,42	31	200	2,429	15	$\bar{3}31$
4,32	17	021	2,402	10	330
4,23	57	$\bar{1}21$	2,216	25	241
4,20	100	110	2,177	6	410
4,17	60	$\bar{2}01$/210	2,164	6	042/151
3,95	12	$\bar{2}11$	2,136	8	340
3,74	98	130	2,085	27	420/$\bar{4}02$
3,62	10	121	2,069	14	$\bar{1}13$
3,60	30	220	2,040	12	$\bar{2}13$
3,41	9	031	1,911	10	$\bar{3}13$
3,36	23	$\bar{1}31$	1,874	4	260
3,08	20	211	1,850	12	$\bar{2}61$
3,05	32	$\bar{1}12$	1,825	48	312
2,870	9	310			

$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$ 6 H_2O

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
7,18	34	110	3,01	30	$\bar{1}12$
6,23	26	020	2,856	5	310
5,95	29	001	2,811	17	$\bar{2}12$
5,38	43	011	2,790	10	221/$\bar{1}22$
5,23	19	$\bar{1}11$	2,701	5	$\bar{3}21$
5,10	17	120	2,543	14	112/240
4,40	30	200	2,501	4	231
4,30	60	021	2,424	31	032/$\bar{3}31$
4,23	21	$\bar{1}21$	2,397	30	330
4,15	100	$\bar{2}01$/210	2,208	9	241
4,13	31	111	2,166	4	410
3,95	8	$\bar{2}11$	2,156	4	212
3,76	64	130	2,140	17	$\bar{2}51$
3,60	22	121/220	2,085	8	$\bar{4}02$
3,47	5	$\bar{2}21$	2,047	9	$\bar{1}13$
3,41	7	031	1,989	12	003
3,38	50	$\bar{1}31$	1,905	14	$\bar{3}13$
3,13	30	201	1,808	18	312
3,03	12	211			

$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ 4 H_2O

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
6,30	21	3,53	24	2,748	6
5,86	5	3,49	47	2,731	19
5,60	67	3,42	9	2,665	13
5,32	48	3,38	9	2,590	48
5,11	26	3,33	23	2,552	11
5,04	15	3,18	44	2,524	22
4,54	100	3,15	54	2,452	16
4,41	13	3,08	20	2,221	19
4,30	49	3,05	21	2,176	8
4,24	19	3,01	29	2,153	13
4,20	93	2,925	34	2,064	29
4,13	23	2,881	13	1,904	22
3,99	9	2,855	11	1,809	7
3,78	46	2,802	16		
3,58	13	2,774	21		

$(NH_4)_2Mn(SO_4)_2$ 4 H_2O

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
6,29	25	3,21	46	2,244	5
5,66	80	3,17	5	2,192	3
5,07	9	3,09	23	2,173	11
4,56	100	2,951	27	2,124	22
4,31	36	2,892	8	2,015	4
4,23	5	2,770	5	1,930	5
3,84	6	2,695	7	1,921	5
3,56	28	2,617	44	1,828	8
3,50	57	2,545	25	1,800	5
3,38	5	2,513	7	1,702	4
3,34	9	2,492	4	1,613	5

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\ 4\ H_2O$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
6,29	39	3,27	3	2,226	4
5,70	9	3,18	46	2,182	4
5,64	65	3,15	9	2,157	7
5,03	9	3,07	28	2,113	17
4,54	100	2,899	34	1,996	4
4,32	33	2,860	6	1,914	14
4,23	6	2,755	3	1,820	16
3,81	3	2,681	8	1,789	11
3,56	24	2,595	35	1,769	4
3,49	55	2,564	3	1,747	4
3,37	6	2,526	25	1,689	7
3,33	8	2,489	10		

$(NH_4)_2Co(SO_4)_2\ 4\ H_2O$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
6,29	56	3,89	8	2,553	8
5,97	6	3,77	21	2,521	25
5,73	10	3,53	33	2,490	8
5,57	68	3,49	100	2,442	6
5,39	10	3,35	9	2,146	6
5,10	8	3,19	63	2,105	29
5,03	9	3,15	19	2,017	5
4,56	67	3,06	40	1,995	7
4,51	63	3,02	8	1,901	25
4,39	8	2,924	44	1,858	8
4,29	37	2,855	8	1,810	10
4,18	25	2,665	7		
4,13	10	2,582	42		

$(NH_4)_2Mn(SO_4)_2\ 2\ H_2O$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
9,71	23	4,00	32	2,830	8
7,04	74	3,85	10	2,725	15
6,59	20	3,58	9	2,688	33
6,39	4	3,53	15	2,629	11
5,88	9	3,50	22	2,337	7
5,70	17	3,42	43	2,169	10
5,36	100	3,38	43	2,139	19
5,02	6	3,33	40	2,110	8
4,61	27	3,22	46	2,041	6
4,37	17	3,11	7	2,026	5
4,17	12	2,928	41		

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\ 2\ H_2O$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
6,94	78	3,49	50	2,337	9
6,67	43	3,36	44	2,132	9
5,36	100	3,32	45	2,112	14
4,97	6	2,972	33	2,073	6
4,42	3	2,909	7	2,015	6
3,95	17	2,826	16		
3,77	30	2,755	27		

$(NH_4)_2Co(SO_4)_2\ 2\ H_2O$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
6,94	57	4,54	4	3,47	32
6,67	27	4,41	14	3,40	7
6,27	14	4,32	13	3,37	30
5,95	14	4,25	15	3,30	26
5,62	10	4,18	60	3,19	8
5,39	100	4,13	30	3,13	11
5,27	8	3,94	18	3,04	18
5,10	11	3,76	81	2,983	29
4,93	3	3,59	11	2,950	21

$(NH_4)_2Co(SO_4)_2$ 2 H_2O (Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
2,927	8	2,602	7	2,143	4
2,901	6	2,547	6	2,081	9
2,863	6	2,508	6	1,909	8
2,796	21	2,440	15		
2,713	9	2,212	10		

$(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$ 2 H_2O

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
7,90	17	3,74	83	2,690	5
7,18	5	3,59	16	2,530	10
6,15	26	3,39	9	2,514	6
6,02	34	3,35	18	2,468	2
5,68	3	3,20	20	2,419	29
5,42	45	3,17	9	2,212	10
5,23	15	3,12	9	2,160	12
5,05	21	3,09	7	2,128	7
4,47	9	3,06	20	2,114	2
4,41	24	3,04	44	2,080	6
4,32	27	2,927	5	1,951	4
4,23	17	2,893	5	1,908	8
4,20	30	2,863	7	1,865	2
4,15	100	2,819	20	1,841	6
3,93	3	2,796	14		
3,87	6	2,726	5		

$(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$ + partiell zersetztes Ammoniumsulfat

Anhydrat der NH_4-Mg-Verbindung

d(Å)	I/I_o	$(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$ hkl	$(NH_4)_2SO_4$ hkl	Interferenz der alkohollöslichen Bestandteile
5,71	31	111		
5,29	3		011	+
5,18	7			+
4,44	5	210		
4,37	14		111	+
4,32	27			+
4,06	68	211		
3,87	10		200	+
3,51	10	220		
3,31	13	221		
3,14	100	310		
3,11	5		211	+
3,04	16			+
3,00	22	311		
2,909	14			+
2,660	35	321		
2,514	5		122	+
2,489	5	400		
2,413	8	410		
2,312	8			+
2,285	5	331		
2,225	4	420		
2,173	12	421	220	+
2,119	4	332		
2,033	4	422		
1,993	5	430		
1,954	9	510		
1,937	4			+
1,850	10	520		

$(NH_4)_2Mn_2(SO_4)_3$ + Ammoniumsulfat

Anhydrat der NH_4-Mn-Verbindung

		$(NH_4)_2Mn_2(SO_4)_3$	$(NH_4)_2SO_4$
d(Å)	I/I_o	hkl	hkl
5,39	33	111	
5,26	4		011
4,58	18	210	
4,40	10		102
4,36	18		111
4,18	26	211	
3,90	3		200
3,62	4	220	
3,41	11	221	
3,24	100	310	
3,13	4		211
3,08	18	311	013
3,00	5		020
2,842	12		212
2,738	47	321	
2,239	4	421	
2,177	4		220
2,089	6	422	
2,043	4	430	
2,003	9	510	
1,969	5	511	
1,900	12	520	
1,778	15	522	
1,655	14	611	
1,522	10	542	

$(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$ + partiell zersetztes Ammoniumsulfat

Anhydrat der NH_4-Fe-Verbindung

d(Å)	I/I_o	$(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$ hkl	$(NH_4)_2SO_4$ hkl	Interferenz der alkohollöslichen Bestandteile
7,99	4			+
7,55	4			+
5,82	45	111		
5,40	6			+
5,25	4		011	+
4,50	28	210		
4,45	3			+
4,40	10		102	+
4,34	26		111	+
4,27	2			+
4,21	14			+
4,12	27	211		
3,90	6		200	+
3,79	7			+
3,56	3	220		
3,40	2			+
3,35	13	221		
3,17	100	310		
3,14	8		211	+
3,04	24	311		
3,00	3		020	+
2,796	7	320		
2,690	51	321		
2,653	5		022	+
2,519	3	400		
2,440	4	410		
2,317	4	331		
2,198	5	421		
2,170	5		220	+

$(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$ + partiell zersetztes Ammoniumsulfat
Anhydrat der NH_4-Fe-Verbindung
(Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	$(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$ hkl	$(NH_4)_2SO_4$ hkl	Interferenz der alkohollöslichen Bestandteile
2,054	9	422		
2,012	5	430		
1,973	8	510		
1,937	4	511		
1,868	14	520		
1,839	6	521		

$(NH_4)_2Co_2(SO_4)_3$ + patiell zersetztes Ammoniumsulfat
Anhydrat der NH_4-Co-Verbindung

d(Å)	I/I_o	$(NH_4)_2Co_2(SO_4)_3$ hkl	$(NH_4)_2SO_4$ hkl	Interferenz der alkohollöslichen Bestandteile
5,75	48	111		
5,36	6		002	+
5,10	5			+
4,95	13	200		
4,62	4			+
4,47	27	210		
4,32	8		111	+
4,23	4			+
4,17	13			+
4,11	5			+
4,05	24	211		
3,75	16			+
3,51	6	220		
3,37	11			+
3,32	18	221		
3,15	100	310	202	
3,04	9		013	+
3,01	19	311		
2,927	9			+

$(NH_4)_2Co_2(SO_4)_3$ + partiell zersetztes Ammoniumsulfat
Anhydrat der NH_4-Co-Verbindung
(Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	$(NH_4)_2Co_2(SO_4)_3$ hkl	$(NH_4)_2SO_4$ hkl	Interferenz der alkohollöslichen Bestandteile
2,767	9	320		
2,660	54	321		
2,440	1			+
2,419	3	410		
2,290	4	331		
2,177	5	421		
2,038	11	422		
1,993	6	430		
1,956	10	510		
1,920	9	511		
1,853	16	520		
1,822	6	521		
1,736	9	522		

$(NH_4)_2Ni_2(SO_4)_3$ + partiell zersetztes Ammoniumsulfat
Anhydrat der NH_4-Ni-Verbindung

d(Å)	I/I_o	$(NH_4)_2Ni_2(SO_4)_3$ hkl	$(NH_4)_2SO_4$ hkl	Interferenz der alkohollöslichen Bestandteile
5,78	50	111		
5,26	2		011	+
4,45	37	210		
4,41	5			+
4,36	23		111	+
4,19	3			+
4,05	19	211		
3,90	6		200	+
3,51	3	220		
3,47	2			+
3,31	15	221		

$(NH_4)_2Ni_2(SO_4)_3$ + partiell zersetztes Ammoniumsulfat
Anhydrat der NH_4-Ni-Verbindung
(Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	$(NH_4)_2Ni_2(SO_4)_3$ hkl	$(NH_4)_2SO_4$ hkl	Interferenz der alkohollöslichen Bestandteile
3,14	100	310	211/202	
3,06	9		013	+
2,990	18	311		
2,755	7	320		
2,653	49	321		
2,407	3	410		
2,322	2	411		
2,273	6	331		
2,169	4	421		
2,029	14	422		
1,983	6	430		
1,949	6	510		
1,909	8	511		
1,842	18	520		
1,814	5	521		
1,726	21	522		
1,699	7	530		
1,631	4	610		
1,610	22	611		
1,569	7	620		
1,548	8	621		
1,530	5	541		
1,482	9	630		

$(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
7,96	100	3,96	6	2,726	7
6,63	19	3,89	28	2,627	5
6,23	26	3,77	26	2,614	3
6,15	7	3,63	6	2,559	1
6,09	45	3,59	2	2,479	7
5,65	13	3,53	7	2,435	9
5,43	7	3,48	10	2,407	9
5,25	55	3,33	5	2,274	4
4,47	26	3,21	93	2,169	4
4,34	13	3,12	22	2,128	11
4,25	92	3,01	72	2,063	6
4,16	14	2,972	2	1,912	3
4,05	11	2,909	5		

$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
7,51	85	3,37	3	2,212	14
6,81	4	3,28	45	2,188	7
6,23	15	3,19	52	2,169	4
6,12	81	3,12	48	2,160	4
5,98	7	3,02	28	2,132	5
5,39	17	2,893	29	2,103	7
5,25	14	2,796	20	2,081	11
5,08	58	2,740	12	1,993	6
4,80	36	2,720	35	1,959	8
4,43	7	2,685	16	1,933	6
4,32	13	2,672	4	1,914	7
4,27	100	2,620	3	1,856	7
4,17	89	2,542	37	1,800	4
4,07	17	2,501	18	1,752	3
3,76	39	2,435	15	1,736	2
3,62	37	2,341	9	1,719	1
3,50	26	2,251	3	1,683	3
3,41	3				

$(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
5,71	45	111	2,413	8	410
4,44	11	210	2,285	5	331
4,06	72	211	2,225	4	420
3,51	12	220	2,173	11	421
3,31	20	221	2,119	4	332
3,14	100	310	2,033	6	422
3,00	24	311	1,993	7	430
2,771	8	320	1,954	8	510
2,660	40	321	1,918	3	511
2,489	4	400	1,850	12	520

$(NH_4)_2Mn_2(SO_4)_3$

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
5,96	92	111	2,043	5	430
4,60	37	210	2,006	12	510
4,20	36	211	1,969	3	511
3,63	18	220	1,900	20	520
3,41	32	221	1,778	17	522
3,24	100	310	1,751	8	530
3,08	13	311	1,655	20	611
2,843	12	320	1,596	14	621
2,738	66	321	1,522	9	542
2,482	4	410	1,416	2	640
2,348	10	331	1,401	10	641
2,232	3	421	1,391	5	721
2,039	19	422			

$(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
5,82	52	111	3,17	100	310
4,56	30	210	3,04	29	311
4,12	34	211	2,796	10	320
3,56	5	220	2,690	54	321
3,33	16	221	2,519	5	400

$(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$
(Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
2,440	5	410	1,973	9	510
2,317	5	331	1,937	6	511
2,198	7	421	1,868	15	520
2,054	10	422	1,839	6	521
2,012	6	430			

$(NH_4)_2Co_2(SO_4)_3$

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
5,75	50	111	2,419	3	410
4,95	10	200	2,290	4	331
4,47	32	210	2,177	5	421
4,05	25	211	2,038	10	422
3,51	5	220	1,993	6	430
3,32	17	221	1,956	9	510
3,15	100	310	1,920	8	511
3,01	18	311	1,853	15	520
2,767	10	320	1,822	6	521
2,660	52	321	1,736	10	522
2,455	2	400			

$(NH_4)_2Ni_2(SO_4)_3$

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
5,78	60	111	2,322	3	411
4,45	36	210	2,273	5	331
4,05	20	211	2,169	4	421
3,51	4	220	2,029	13	422
3,31	16	221	1,983	7	430
3,14	100	310	1,949	8	510
2,990	19	311	1,909	8	511
2,755	7	320	1,842	17	520
2,653	54	321	1,814	5	521
2,407	4	410	1,726	20	522

$(NH_4)_2Ni_2(SO_4)_3$
(Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
1,699	7	530	1,362	6	720/641
1,631	4	610	1,349	4	721/633
1,610	22	611	1,325	2	642
1,569	7	620	1,313	2	722/544
1,548	8	621	1,291	3	731/553
1,530	5	541	1,269	2	650/643
1,482	9	630	1,259	1	651
1,462	9	631	1,230	2	740/652
1,416	6	632	1,202	1	820
1,401	4	543			

$K_2Mg(SO_4)_2\ 6\ H_2O$

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
7,00	15	110	3,14	5	201
6,12	2	020	3,04	10	040
5,80	3	001	2,983	5	211
5,30	4	011	2,940	21	131
5,10	2	$\bar{1}11$	2,811	8	140
4,33	5	200	2,796	4	$\bar{2}02$
4,23	6	021	2,720	4	$\bar{1}22$
4,16	5	$\bar{1}21$	2,484	40	240/231
4,12	18	111	2,372	8	$\bar{3}31/032$
4,03	54	$\bar{2}01$	2,186	100	241
3,68	22	130	2,112	4	$\bar{3}41/042$
3,47	3	121	2,059	5	222/420
3,33	2	031	1,819	18	$\bar{2}61/\bar{1}33$
3,27	4	$\bar{1}31$	1,791	6	411/312

$K_2Fe(SO_4)_2$ 6 H_2O

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
6,19	5	020	2,990	40	$\bar{1}12$
5,42	6	011	2,865	9	310
5,20	11	$\bar{1}11$	2,833	20	$\bar{2}02/221$
5,10	2	120	2,761	35	$\bar{2}12/\bar{1}22$
4,45	14	200	2,705	2	$\bar{1}41$
4,32	8	021	2,796	1	$\bar{3}12/320$
4,23	50	$\bar{1}21/111$	2,519	10	240/231
4,10	100	$\bar{2}01$	2,424	1	032
3,89	5	$\bar{2}11$	2,397	44	$330/\bar{3}31$
3,74	60	130	2,225	20	$\bar{4}11/132$
3,62	18	121	2,216	21	241
3,60	10	220	2,147	6	151
3,44	30	$\bar{2}21$	2,129	3	$\bar{3}41/340$
3,39	20	031	2,077	4	042/420
3,32	5	$\bar{1}31$	1,997	6	$003/\bar{2}13$
3,21	17	201	1,902	12	023/341
3,09	20	040	1,880	10	$\bar{3}13$
3,08	36	211	1,865	4	260
3,03	8	230/002	1,830	2	$\bar{2}61$

$K_2Co(SO_4)_2$ 6 H_2O

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
6,13	6	020	3,58	9	121
5,36	13	011	3,36	8	031
5,14	10	$\bar{1}11$	3,31	12	$\bar{1}31$
4,40	5	200	3,16	15	201
4,29	14	021	3,08	8	040
4,16	10	$\bar{1}21$	3,05	14	211
4,06	100	$\bar{2}01$	2,980	35	$230/\bar{1}12/002$
3,86	7	$\bar{2}11$	2,848	8	$\bar{3}11$
3,70	35	130	2,833	14	310

$K_2Co(SO_4)_2$ 6 H_2O
(Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
2,818	16	$\bar{2}02$	2,215	12	$\bar{1}51$
2,761	12	$\bar{2}12$	2,190	7	241
2,748	11	$\bar{1}22$	2,110	4	340/$\bar{4}21$
2,690	8	$\bar{1}41$	2,061	44	420
2,514	2	240/231	1,923	18	251/061
2,377	4	$\bar{3}31$	1,861	11	$\bar{3}13$
2,254	5	051/$\bar{4}01$			

$K_2Ni(SO_4)_2$ 6 H_2O

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
6,00	11	020	3,04	81	040/211
5,89	7	001	2,960	52	$\bar{1}12$/002
5,32	16	011	2,796	15	$\bar{2}02$
5,09	11	$\bar{1}11$	2,767	12	221
4,32	17	200	2,719	16	$\bar{1}22$
4,24	40	021	2,620	22	$\bar{3}21$
4,12	71	$\bar{1}21$	2,483	18	240/213
4,09	12	111	2,431	31	$\bar{1}32$/$\bar{2}41$
4,03	100	$\bar{2}01$	2,358	37	$\bar{3}31$
3,68	52	130	2,231	40	$\bar{1}51$/$\bar{4}01$
3,61	12	121	2,186	7	241
3,54	12	220	2,173	68	$\bar{2}12$/$\bar{1}42$
3,34	7	031	2,040	12	420
3,28	83	$\bar{1}31$	1,865	80	411/$\bar{3}51$
3,13	100	201	1,836	10	$\bar{3}13$

$K_2Cu(SO_4)_2$ 6 H_2O

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
7,20	1	110	2,863	4	310/$\bar{2}$31/$\bar{3}$11
6,12	4	020	2,833	50	$\bar{2}$02
6,05	3	001	2,748	3	$\bar{1}$41
5,42	4	011	2,705	1	$\bar{1}$22
5,15	3	$\bar{1}$10	2,653	2	$\bar{3}$21/320
5,05	2	120	2,508	10	141/240/231
4,44	11	200	2,380	9	$\bar{3}$31
4,30	20	021	2,251	3	$\bar{4}$01
4,21	80	111/$\bar{1}$21	2,204	10	241
4,17	18	210	2,199	5	212
4,09	61	$\bar{2}$01	2,132	3	042/151
3,87	1	$\bar{2}$11	2,070	15	$\bar{3}$32/$\bar{2}$51
3,70	100	130	2,069	16	$\bar{2}$42/420
3,61	1	121	2,026	1	$\bar{4}$02/$\bar{1}$13
3,58	12	220	1,995	2	003
3,37	3	031/$\bar{2}$21	1,990	2	$\bar{2}$13
3,30	25	$\bar{1}$31	1,930	1	$\bar{4}$22/251
3,19	10	201	1,887	1	$\bar{3}$42/023
3,09	8	211	1,860	1	$\bar{3}$13
3,06	6	040	1,835	5	$\bar{2}$52/260
2,990	42	230/$\bar{1}$12	1,811	1	$\bar{2}$61
2,957	6	012			

$K_2Zn(SO_4)_2$ 6 H_2O

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
6,19	8	020	4,14	6	210
6,04	3	001	4,08	100	$\bar{2}$01
5,40	6	011	3,87	1	$\bar{2}$11
5,16	5	$\bar{1}$11	3,71	62	130
5,06	1	120	3,60	6	121
4,40	11	200	3,58	6	220
4,29	14	021	3,37	8	031
4,19	52	111/$\bar{1}$21	3,31	10	$\bar{1}$31

$K_2Zn(SO_4)_2$ 6 H_2O
(Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
3,18	16	201	2,385	25	330
3,07	19	040/211	2,248	6	$\bar{4}01/\bar{3}22/\bar{1}51$
2,989	32	$\bar{1}12$	2,202	12	241
2,861	6	$\bar{3}11$	2,143	2	042/151
2,847	10	310	2,135	5	$\bar{3}41/340$
2,830	8	$\bar{2}02$	2,074	1	$\bar{2}42/\bar{3}32$
2,820	17	221	2,063	6	420
2,755	13	$\bar{2}12/\bar{1}22$	1,987	16	$\bar{2}13/003$
2,653	10	$\bar{3}21/320$	1,893	11	023
2,523	2	141/240	1,860	9	$\bar{3}13$
2,507	10	231	1,835	3	312
2,411	1	$032/\bar{3}31$	1,823	12	$\bar{2}61$

$K_2Mg(SO_4)_2$ 4 H_2O

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
6,10	3	$\bar{1}11$	2,860	18	$\bar{4}01$
5,87	100	200	2,751	17	401
5,26	3	$\bar{2}01$	2,624	6	$\bar{4}02$
4,90	6	002	2,523	3	$\bar{2}23$
4,75	10	020	2,489	3	420
4,21	6	$\bar{1}12$	2,458	8	$\bar{4}21/330/004$
4,00	3	112	2,371	51	040/223
3,70	12	220	2,287	9	$\bar{4}03$
3,53	6	$\bar{2}21$	2,165	9	n i
3,49	20	$\bar{3}11$	2,130	15	042/241
3,42	36	022	2,064	7	$\bar{4}23$
3,38	4	221	1,946	44	600
3,29	21	311	1,795	5	404/441
3,06	13	130	1,717	4	n i
3,04	29	$\bar{2}22$	1,708	11	044

$K_2Mn(SO_4)_2\ 4\ H_2O$

d(Å)	I/I_o	hkl	d(Å)	I/I_o	hkl
6,17	18	$\bar{1}11$	3,09	11	$130/\bar{1}13$
6,04	14	200	3,07	27	$\bar{2}22$
5,85	9	111	2,944	7	$\bar{4}01/131$
5,38	7	$\bar{2}01$	2,916	16	222
5,18	7	n i	2,800	22	401
4,97	25	002	2,675	11	$\bar{4}02$
4,84	32	020	2,550	9	$\bar{2}23$
4,26	9	$\bar{1}12$	2,416	32	223
4,05	18	112	2,397	27	$040/\bar{1}14$
3,56	45	$\bar{3}11$	2,328	11	$\bar{4}03/510$
3,45	100	022	2,235	2	133/240/422
3,37	33	311	2,189	32	$\bar{2}41$
3,24	9	n i	1,994	6	$\bar{4}04$

$K_2Fe(SO_4)_2$ 4 H_2O

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
7,15	20	3,05	21	2,105	9
6,10	24	2,930	16	2,063	12
5,89	53	2,899	41	2,009	15
5,29	9	2,768	18	1,955	21
4,96	29	2,630	15	1,939	6
4,76	24	2,499	18	1,886	15
4,20	24	2,468	20	1,847	18
4,01	29	2,396	21	1,805	6
3,50	100	2,377	62	1,726	6
3,42	92	2,215	6	1,715	12
3,32	62	2,168	12	1,656	24
3,07	15	2,136	15		

$K_2Mg(SO_4)_2$ 2 H_2O

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
6,67	6	3,42	100	2,462	8
5,81	25	3,37	15	2,383	43
5,23	14	3,29	59	2,290	7
4,91	21	3,22	30	2,169	15
4,84	6	3,03	51	2,136	12
4,76	13	2,870	31	2,063	9
4,20	6	2,755	35	1,951	19
3,99	16	2,732	11	1,711	15
3,69	13	2,627	42	1,696	6
3,47	59	2,489	12		

$K_2Mn(SO_4)_2\ 2\ H_2O$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
9,47	29	3,42	58	2,928	34
6,88	74	3,38	49	2,909	5
5,94	14	3,33	65	2,725	35
5,64	62	3,22	100	2,401	50
5,27	43	3,05	38	2,124	4
3,60	50	3,02	20	1,990	10

$K_2Fe(SO_4)_2\ 2\ H_2O$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
6,67	100	3,10	24	2,225	18
5,52	88	3,00	60	2,143	21
4,73	8	2,901	20	2,036	12
3,65	12	2,885	20	1,977	10
3,56	64	2,826	18	1,866	11
3,40	3	2,685	28	1,848	7
3,33	80	2,647	16	1,830	8
3,23	10	2,579	9	1,764	5
3,18	48	2,424	27		

$K_2Co(SO_4)_2\ 2\ H_2O$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
6,59	43	3,30	38	2,732	7
5,56	79	3,24	100	2,672	53
4,37	14	3,15	10	2,614	7
4,16	30	3,07	44	2,547	12
4,05	36	2,976	89	2,514	21
3,69	36	2,901	20	2,402	20
3,61	48	2,863	34	2,377	16
3,55	64	2,803	12	2,317	12

$K_2Co(SO_4)_2$ 2 H_2O
(Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
2,285	10	2,108	12	1,865	11
2,208	8	2,051	10	1,753	8
2,147	11	1,917	10	1,731	8

$K_2Cu(SO_4)_2$ 2 H_2O

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
7,72	13	3,49	10	2,401	7
6,12	12	3,40	13	2,356	15
5,98	16	3,28	6	2,242	7
5,36	3	3,14	100	2,188	5
5,15	9	3,08	8	2,112	9
4,67	3	3,04	30	2,092	13
4,37	5	2,995	16	2,022	3
4,18	26	2,972	8	1,993	5
3,95	6	2,935	52	1,877	13
3,83	35	2,690	11	1,704	4
3,71	23	2,572	5	1,655	5
3,59	22	2,489	6		

$K_2Zn(SO_4)_2$ 2 H_2O

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
6,71	44	4,35	14	3,53	27
6,59	31	4,28	22	3,35	24
6,09	18	4,15	82	3,29	100
5,59	35	4,04	54	3,23	14
5,33	9	3,76	24	3,14	73
5,20	45	3,68	91	3,05	29
5,13	9	3,62	18	2,972	63

$K_2Zn(SO_4)_2$ 2 H_2O
(Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
2,803	22	2,397	10	2,128	18
2,740	24	2,372	36	2,051	15
2,647	55	2,198	20		

$K_2Mg_2(SO_4)_3$ + Kaliumsulfat
Anhydrat der K-Mg-Verbindung

		$K_2Mg_2(SO_4)_3$	K_2SO_4
d(Å)	I/I_o	hkl	hkl
5,72	6	111	
4,19	7		021
4,04	23	211	
3,74	6		002
3,30	5	221	
3,13	100	310	102
3,00	39	311	022/112
2,893	40		130
2,748	8	320	
2,653	46	321	122
2,407	19	410	013
2,274	1	331	
2,173	7	421	
2,112	6	332	231
2,081	8		222
2,022	8	422	
1,949	13	510	051
1,839	6	520	

$K_2Mn_2(SO_4)_3$ + Kaliumsulfat
Anhydrat der K-Mn-Verbindung

d(Å)	I/I_o	$K_2Mn_2(SO_4)_3$ hkl	K_2SO_4 hkl
5,92	12	111	
4,55	2	210	
4,20	9		021
4,17	20	211	
3,76	2		002
3,39	3	221	121
3,21	100	310	
3,06	18	311	031
3,01	30		022/112
2,920	33	222	
2,914	25		130
2,821	10	320	
2,718	47	321	
2,451	12	410	
2,436	18		013
2,388	2	411	041
2,333	3	331	
2,233	1		113/212
2,218	3	421	
2,161	5	332	
2,070	12	422	
1,990	13	510	
1,883	3	520	
1,765	2	522	
1,715	2	531	
1,646	15	611	

$K_2Fe(SO_4)_2$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
9,00	90	3,59	50	2,918	62
6,63	100	3,44	17	2,774	29
5,55	42	3,39	29	2,748	37
4,69	10	3,17	46	2,697	61
4,13	39	3,08	84	1,960	32
4,09	43	3,00	63		
3,93	50	2,957	17		

$K_2Co(SO_4)_2$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
8,92	100	3,96	17	2,972	32
6,64	57	3,89	37	2,942	40
6,51	56	3,69	52	2,901	75
4,64	16	3,57	35	2,811	21
4,35	10	3,37	29	2,755	41
4,15	48	3,15	17	2,726	48
4,12	37	3,06	29	2,642	41
4,09	21	3,05	62	2,370	23
4,04	62	2,990	74	1,951	13

$K_2Ni(SO_4)_2$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
9,08	100	4,12	24	3,37	22
6,67	48	4,05	25	3,06	33
6,54	52	3,90	20	3,05	36
5,52	11	3,58	32		
4,66	13	3,49	9		

$K_2Ni(SO_4)_2$
(Fortsetzung)

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
2,990	47	2,761	22	2,330	9
2,935	20	2,732	31	1,943	16
2,901	42	2,666	23	1,776	9

$K_2Cu(SO_4)_2$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
9,08	64	3,15	28
8,85	87	3,11	80
6,47	94	3,06	100
4,58	10	3,03	4
4,30	30	2,660	67
4,19	28	2,627	42
4,07	26	2,108	15
3,43	25	2,092	18
3,26	8		
3,22	5		
3,17	25		

$K_2Zn(SO_4)_2$

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
7,66	6	3,14	45	2,301	5
6,70	54	3,09	6	2,245	5
6,09	3	2,976	4	2,204	5
5,23	40	2,840	7	2,135	4
3,76	29	2,732	15	2,077	8
3,52	6	2,672	25	2,026	15
3,37	19	2,647	44	1,948	10
3,31	100	2,542	5		

Lebenslauf
Artur Walter Franke

Am 18.8.1930 wurde ich in Forst/Lausitz als Sohn des Angestellten Artur Franke und seiner Ehefrau Margrete Franke, geb. Pein geboren.
Von 1937 bis 1941 besuchte ich die Volksschule, von 1941 bis 1946 die Mittelschule, dann die Oberschule in Forst/Lausitz. Am 24.6.1948 bestand ich das Abitur.
Anschließend arbeitete ich ein Jahr als Tiefbauarbeiter.
Im September 1949 wurde ich in Forst/Lausitz verhaftet und am 20.1.1950 vom Sowjetischen Militärtribunal in Potsdam wegen antisowjetischer Propaganda zu 25 Jahren Zwangsarbeit verurteilt. Am 16.1.1954 wurde ich aufgrund einer Amnestie des Obersten Sowjet der USSR aus dem Lager Bautzen entlassen.

Vom Sommersemester 1954 ab studierte ich an der Freien Universität Berlin Chemie. Das Diplomvorexamen (Note: Sehr Gut) legte ich am 27.11.1957 ab. Die Diplomarbeit zum Thema "Der thermische Abbau des MOHRschen Salzes, $(NH_4)_2$ Fe $(SO_4)_2$ 6 H_2O" fertigte ich im Mineralogischen Institut in der Zeit vom Sommersemester 1959 bis Sommersemester 1960 an. Das Diplom-Chemiker-Hauptexamen bestand ich am 28.11.1960 mit der Note "Sehr Gut".
Die vorliegende Dissertation entstand unter der Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. K. Kohler ebenfalls im Mineralogischen Institut der Freien Universität Berlin.
Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren

K.R. Mehnert (Mineralogie)
K.F. Jahr und P.W. Schenk (Anorganische Chemie)
I.N. Stranski (Physikalische Chemie)
M. Richter (Geologie)
H. Honerjäger (Physik)
W. Lautsch (Organische Chemie)